Untersuchungen über die Festigkeit des Fünfringes in Derivaten des Cumaranons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Wilhelm Müller

aus Kassel.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MARBURG
Buch- und Steindruckerei von Köster & Schell
1917.

Von der philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 12. Dezember 1916.
Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. v. Auwers.

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet.

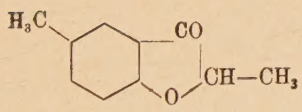
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556035_0070

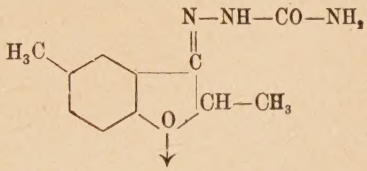
Allgemeiner Teil.

In Verfolg seiner Untersuchungen über Cumaranone fand v. Auwers[1]), daß das 1·4·Dimethylcumaranon (I) beim Behandeln mit überschüssigem Semicarbazidchlorhydrat neben dem alkaliunlöslichen, normalen Monosemicarbazon (II) ein Biderivat (III) bildete, während das Cumaranon selbst und seine durch Substitution im Benzolkern entstandenen Derivate nur das gewöhnliche Monosemicarbazon lieferten.

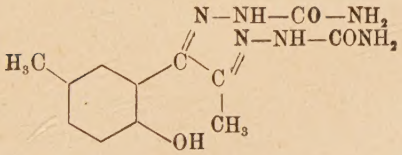
I.



II.



III.



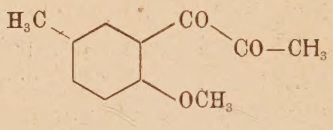
Nach den oben erwähnten Untersuchungen erfolgt die Bildung des Biderivates in der Weise, daß zunächst das gewöhnliche Monosemicarbazon entsteht.

1) v. Auwers, B. 47, 3292 [1914].

Dieses lagert unter Ringöffnung ein zweites Molekül Semicarbazid an, und die so entstandene hypothetische Verbindung geht dann unter sofortiger Oxydation in das Biderivat über.

Die Konstitution des Biderivates ergibt sich daraus, daß sein Methyläther identisch ist mit dem Einwirkungsprodukt von zwei Äquivalentgewichten Semicarbazidchlorhydrat auf den Methyläther des Methyl-p-kresyl-diketons (IV), dessen Konstitution durch Synthese sichergestellt war.

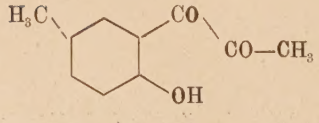
IV.



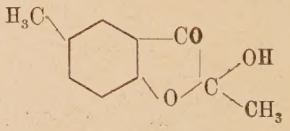
Andrerseits läßt sich durch Abspaltung der beiden Semicarbazidreste mittels Säuren aus dem Methyläther des Biderivates der Methyläther des Methyl-p-kresyl-diketons erhalten.

Versuche aus dem Disemicarbazon durch Abspaltung der beiden Semicarbazidreste zur Stammsubstanz, dem freien Methyl-p-kresyl-diketon (V), zu gelangen, schlugen fehl. Statt dessen wurde überraschender Weise stets das isomere bicyclische 1.4-Dimethyl-1-oxy-cumaranon (VI) erhalten.

V.



VI.



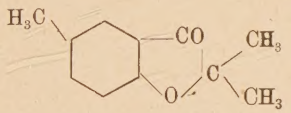
Auch Versuche zur Synthese des Methyl-p-kresyl-diketons mißlangen. Stets wurde letzten Endes der bicyclische Körper erhalten, so daß es den Ein-

druck machte, als ob in dem bis jetzt allein untersuchten Falle das intermediär entstehende monocyclische o-Oxydiketon in Berührung mit Säuren sich sofort in die stabile, tautomere bicyclische Form umlagerte.

Die Konstitution des bicyclischen Körpers ergab sich aus dessen Synthese. Mit Semicarbazid lieferte er unter Aufspaltung das Biderivat III zurück, das aus ihm bedeutend schneller entstand, als aus dem Cumaranon.

Die oben erwähnte Tatsache, daß der Eintritt eines Methyls in den Furanring eines Cumaranons die Festigkeit dieses Ringes verringert, könnte vermuten lassen, das ein zweiter Substituent an der gleichen Stelle diese Wirkung noch verstärken werde. Dies scheint indessen nicht der Fall zu sein, denn im Gegensatz zum 1.4-Dimethylcumaranon läßt sich nach den bisherigen Beobachtungen das 1.1.4-Trimethylcumaranon (VII)

VII.



nicht in ein Disemicarbazon verwandeln.

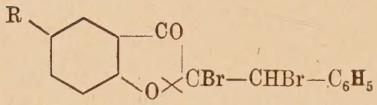
Jedoch sind darüber noch weitere Versuche nötig, da der früher als 1.1.4-Trimethylcumaranon angesehene Körper[1]) vermutlich eine andere Konstitution besizt, und die Uutersuchung des wahren Trimethylcumaranons noch nicht abgeschlossen ist.

In einer späteren Veröffentlichung[2]) zeigte dann v. Auwers in Gemeinschaft mit P. Pohl, daß in Cu-

1) v. Auwers, B. 47, 2334 [1914].
2) v. Auwers, A. 405, 243 ff. [1914].

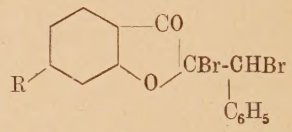
maranondihaloïden (VIII) der Furanring in den Fällen besonders leicht durch Alkali aufspaltbar schien, in denen Methyl-, Methoxyl- und Chlor in para-Stellung zum Furansauerstoff standen, während Methyl- und Methoxyl in meta-Stellung hierzu die Aufspaltung des Fünfringes zu erschweren schienen.

VIII.



(R=Methyl, Methoxyl, Chlor).
Spaltet auf.

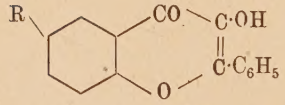
IX.



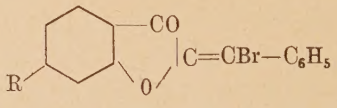
(R=Methyl oder Methoxyl).
Spaltet nicht auf.

Im ersten Falle entstehen leicht und in der Hauptsache Flavonole (X), während es im zweiten Falle hauptsächlich zur Bildung von monohalogenierten Benzalverbindungen (XI) kommt.

X.



XI.



Aus alledem scheint hervorzugehen, daß Substituenten sowohl im Benzolring, wie auch im Fünfring einen gewissen Einfluß auf die Beständigkeit desselben ausüben. Bei Substitutionen im Benzolkern scheint neben der Art des Substituenten hauptsächlich seine Stellung mitbestimmend auf die Eigenschaften des angegliederten Fünfringes zu wirken.

Erscheinungen ähnlicher Art sind schon früher beobachtet worden.

Die große Neigung zur Bildung von Fünfringen und Sechsringen, sowie ihre relativ hohe Beständigkeit gegenüber Drei-, Vier- und Siebenringen ist allgemein bekannt. Das Studium dieser Erscheinungen führte bekanntlich zur Begründung der Baeyerschen Spannungstheorie.

Spätere Untersuchungen zeigten dann, daß nicht nur die am Ringschluß unmittelbar beteiligten Atome und Atomgruppen, sondern auch außerhalb des Ringes stehende Atomgruppen durch ihre specifische Natur, oder ihre räumliche Lagerung einen Einfluß auf die Festigkeit des Ringes auszuüben vermögen.

Auf dem Gebiet der heterocyclischen Verbindungen liegt in dieser Hinsicht noch nicht viel Material vor. Immerhin sind die bis jetzt erzielten Ergebnisse recht bemerkenswert.

So zeigten A. Miolati, Longo und Litti[1]) durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeiten des Succinimids und des Brenzweinsäureimids, daß letzteres schwieriger aufspaltet als das Succinimid.

Der Eintritt der Methylgruppe in den Bernsteinsäurerest hat also eine Stabilisierung des Ringes bewirkt.

Andrerseits bewirkt Substitution des Imidwasserstoffs durch Kohlenwasserstoffreste eine Erleichterung der Aufspaltung des Succinimids, und zwar sind es hier namentlich die Methyl-, Allyl- und Benzylgruppe, deren die Aufspaltung erleichternder Einfluß deutlich zu Tage tritt.

Dieselben Autoren zeigten weiter, daß auch nicht unmittelbar am Ringschluß beteiligte Substituenten vermöge ihrer räumlichen Stellung die Ringspaltung teils erleichtern, teils erschweren.

1) C. 1894, II, 274.

So war die Verseifungsgeschwindigkeit beim o-Toluylsuccinimid Ac=0.8558, beim m-Toluylsuccinimid Ac=1.098, beim p-Toluylsuccinimid Ac=1.1210. Es läßt sich also beobachten, daß eine Methylgruppe in para-Stellung die Aufspaltung zur meta- oder gar ortho-ständigen Gruppe begünstigt.

Besonders deutlich zeigt sich auch der Einfluß der Stellung von Substituenten, wie W. H. Perkin[1]) hervorgehoben hat, bei den Derivaten des Trimethylens.

Während z. B. die 1.1-Trimethylendicarbonsäure vollkommen ungesättigten Charakter besitzt, z. B. unter Ringöffnung Bromwasserstoff addiert, zeigt keine der beiden 1.2-Trimethylendikarbonsäuren auch nur die Spur von ungesättigtem Charakter. Weder Brom, Bromwasserstoffsäure, noch eines der sonst üblichen Olefinreagenzien greifen dieselben an.

Aus diesen und anderen Untersuchungen[2]) erhellt unzweifelhaft der Einfluß der Stellung von Substituenten, die am Ringschluß nicht beteiligt sind, auf die Festigkeit dieser Ringe.

Im Falle der oben erwähnten Benzalcumaranondihaloïde könnte es nun zweifelhaft erscheinen, ob tatsächlich die verschiedene Stellung der Kernsubstituenten eine vermehrte oder verminderte Festigkeit des Ringes bewirkte, so daß es bei der Einwirkung von Alkali im ersteren Falle zur Bildung von einfach halogeniertem Benzalcumaranon, im anderen Falle zur Bildung von Flavonolen kommen mußte.

v. Auwers und P. Pohl heben selbst die Möglichkeit hervor, daß die Substituenten in der Cumaranon-

1) B. 17,54 [1884]. Soc. 47,810 [1885], 51,849 [1887].

2) Markownikoff, A. 182, 341 [1876], Kommenos, A. 218, 145 [1883]; Eltekow, B. 16, 395 [1883]; Bischoff und P. Walden, B. 26, 1452 [1893]; Meyer, A. 327. 1 ff. [1903]. v. Braun, Heider und Neumann, B. 49, 2613 [1916].

hälfte lediglich die Beständigkeit der Halogenadditionsprodukte beeinflussen können, so daß nicht die verschieden große Spaltbarkeit des Furanringes, sondern allein die größere oder geringere Neigung zur Abspaltung von Halogenwasserstoff die Ursache für die verschiedene Reaktionsweise der Benzalcumaranondihaloïde abgäbe.

Wenngleich die Wahrscheinlichkeit für die eben gegebene Deutung des verschiedenen Reaktionsverlaufs nicht sehr groß ist, da kaum anzunehmen ist, daß die Stellung eines Substituenten im Benzolkern sich bis auf die am Fünfring haftende Seitenkette erstreckt, so war doch immerhin auf Grund des bisher vorliegenden Materials eine sichere Entscheidung zwischen dieser und der oben gegebenen Interpretation nicht möglich. Eine solche konnte nur gegeben werden auf Grund von Versuchsreihen, die infolge Ausschlusses irgend welcher Nebenreaktionen in der Seitenkette des Furanringes nur eine eindeutige Erklärung zuließen.

In diesem Sinne geeignet zur Aufklärung der schwebenden Fragen erschien die durch v. Auwers beobachtete, oben schon erwähnte Aufspaltung der Cumaranone durch Semicarbazidchlorhydrat.

Uebte tatsächlich die verschiedene Stellung der Substituenten im Benzolkern einen Einfluß auf die Stabilität des Fünfringes in der geschilderten Weise aus, so war zu erwarten, daß bei Anwesenheit von Substituenten in meta-Stellung zum Furansauerstoff der Heterocyclus besonders fest sein würde, also vorwiegend Monosemicarbazon entstehen würde. Bei Anwesenheit para-ständiger Gruppen sollte der Ring leicht aufspalten, die Bildung des Biderivates gegenüber der des Monosemicarbazons überwiegend sein.

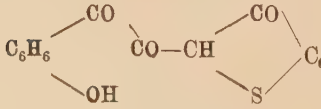
Neben Versuchen in dieser Richtung schien es auch von Interesse, die Art des Einflusses zu ermitteln, den die Natur des Substituenten im Furanring ausübt; um so mehr, als man hoffen durfte, nach Aufklärung der Verhältnisse durch geeignete Kombination der beobachteten Tatsachen Bedingungen zu finden, unter denen der Furanring unbeständig sein würde, die offene, monocyclische Form dagegen die stabile. Dann würde es vielleicht möglich werden die Synthese eines einfach konstituierten monocyclischen o-Oxydiketons[1]) durchzuführen und an diesem die Bedingungen, unter denen sich die verschiedenen desmotropen Formen bilden, zu studieren.

Um den Einfluß von Substituenten in der Seitenkette des Furanringes auf die Stabilitätsverhälnisse desselben feststellen zu können, mußte sich die Untersuchung auf Cumaranone erstrecken, deren Furanwasserstoff einmal durch normale und dann aber auch durch verzweigte Alkyle substituiert war.

Normale aliphatische Reste mußten gewählt werden, da es nicht ausgeschlossen erschien, daß zunehmende Molekulargröße des substituierenden Radikales eine zuhehmende Erleichterung der Ringspaltung bewirken würde, worauf ja schon die Tatsache hindeutet, daß das einfache 4-Methylcumaranon[2]) mit Semicarbazidchlorhydrat nicht spaltet, während das 1.4-Dimethylcumaranon mit demselben Reagens eine Gemenge von Mono- und Disemicarbazon liefert.

---

1)Von o-Oxydiketonen ist bis jetzt nur das von Fries und Bartholomäus dargestellte Diketon der Formel



bekannt. A. 405, 386 [1919]

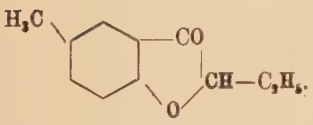
2) v. Auwers, B. 47, 2334 [1914].

Verzweigte Ketten im Fünfring konnten Veranlassung zu sterischer Hinderung und damit zu einem anormalen Reaktionsverlauf geben, also ebenfalls von Einfluß auf die Stabilität des Heterocyclus werden.

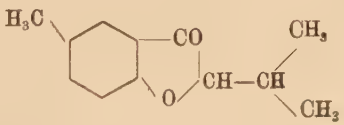
Andrerseits war es auch nötig den Einfluß „negativer“ Substituenten in der Seitenkette kennen zu lernen. Als negativer Substituent wurde das Phenyl gewählt. Letzteres konnte sowohl durch seine Raumerfüllung, als auch durch seine spezifische negative Natur Einflüsse auf das Verhalten des benachbarten Fünfringes ausüben.

Dementsprechend erstreckte sich die Untersuchung zunächst auf das Verhalten folgender Cumaranone gegen Semicarbazidchlorhydrat und p-Nitrophenylhydrazinchlorhyrat:

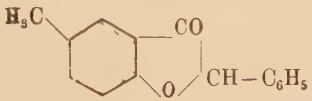
XII.



XIII.



XIV.



Die betreffenden Cumaranone wurden nach der Vorschrift erhalten, die v. Auwers[1]) für die Darstellung des 1-4-Dimethylcumaranons gegeben hat.

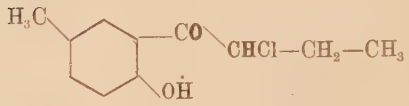
p-Kresolmethyläther wurde nach Friedel-Crafts mit den entsprechenden α-Bromfettsäurebromiden beziehungsweise Phenylchloracethylchlorid und wasserfreiem Aluminiumchlorid zu den α-halogenierten o-

1) v. Auwers, B. 45, 990 [1912].

Oxyketonen kondensiert, die bei der Einwirkung von Natriumacetat in alcoholischer Lösung die zugehörigen Cumaranone lieferten.

Das o-[α-Chlorbutyro-]-p-kresol (XV)

XV.



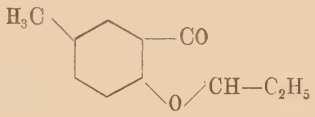
wird aus p-Kresolmethyläther und α-Brombutyrylbromid mittels Aluminiumchlorids in Form gelber Prismen, die bei 60°—61° schmelzen, erhalten. In Alkalien ist der Körper mit gelber Farbe glatt löslich, die jedoch nach einiger Zeit verblaßt, während sich die vorher klare Lösung unter Ausscheidung von 4-Methyl-1-äthyl-cumaranon-2 (XVI) trübt.

Setzt man zur alcoholischen Lösung des Chlorketons tropfenweise Alkali, so bemerkt man das Auftreten einer tief gelben Färbung an der Einfallstelle des Tropfens. Nach Zusatz von genau einem Äquivalent Alkali auf 1 Mol Chlorketon bleibt diese Färbung bestehen. Dampft man nun den zur Lösung benutzten Alkohol ab, so kann man durch vorsichtiges Ausziehen des Rückstandes mit Alkali geringe Mengen eines alkalilöslichen Öles erhalten, auf das ich später zurückkommen werde. In der Hauptsache hat sich jedoch bei der Einwirkung von Alkali in der geschilderten Weise das zugehörige Cumaranon gebildet.

Besser erhält man dieses Cumaranon durch Kochen der alcoholischen Lösung des o-[α-Chlorbutyro-]-p-kresols mit kristallisiertem Natriumacetat.

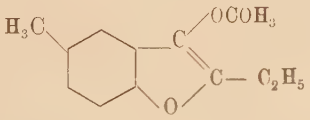
Das 1-Äthyl-4-methyl-cumaranon-2

XVI.



kristallisiert in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 41°—42°. Es besitzt einen hyazinthenartigen, süßlichen Geruch, löst sich in Schwefelsäure mit roter Farbe und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus; alles Eigenschaften, die für das Vorliegen eines Cumaranonderivates sprechen. Mit Acetylchlorid gekocht bildet es eine Acetylverbindung (XVII),

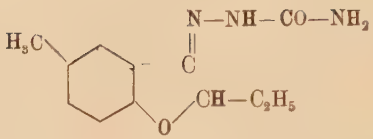
XVII.



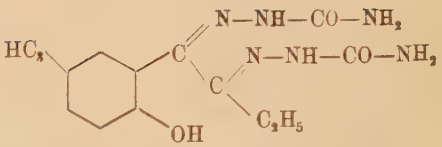
die ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl darstellt, das unter 13 mm Druck bei 160°—161° übergeht. Durch Alkali wird sie leicht und rasch zur Stammsubstanz verseift.

Bei Einwirkung von überschüssigem Semicarbazidchlorhydrat auf die concentrierte alcoholische Lösung des Cumaranons beginnt schon nach 1—1½ tägigem Stehen in gelinder Wärme (40°—50°) die Ausscheidung eines fein kristallinischen Niederschlages, aus dem beim Aufarbeiten nebem dem bei 194° — 195° schmelzenden Monosemicarbazon (XVIII) ein Biderivat (XIX) isoliert werden konnte, dessen Schmelzpunkt bei 221°—222° lag.

XVIII.



XIX.



Bei einem Vergleichsversuch enthielt nach $2^1/_2$ Tagen der Gesamtniederschlag etwa 14% Disemicarbazon, während alles übrige Monosemicarbazon war. Bei längerem Stehen änderte sich das Verhältnis immer mehr zu Gunsten des Biderivates, so daß nach etwa vierwöchigem Stehen der Niederschlag fast nur noch aus Disemicarbazon bestand.

Aus dem Verhalten des Biderivates konnte ohne weiteres geschlossen werden, daß in ihm das analog konstituierte höhere Homologe des Disemicarbazons des 1.4-Dimethylcumaranons (III)[1]) vorlag.

In Alkali war der Körper mit schwach gelber Farbe löslich und fiel beim Ansäuern unverändert aus. Ebenso wurde er von Sodalösung aufgenommen, zeigte also denselben sauren Charakter wie sein niederes Homologe.

Mehr noch als dieses Verhalten spricht für die angenommene Konstitution das Ergebnis der Abspaltung der beiden Semicarbazidreste..

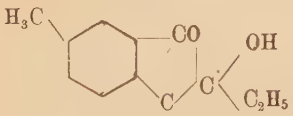
Als man das Biderivat entsprechend der Vorschrift, die v. Auwers[2]) für die Abspaltung der Semicarbazidreste beim niederen Homologen gegeben hat, mit rauchender Salzsäure behandelte, wurden nur teigige Schmieren erhalten, aus denen auf keinerlei Art und Weise einheitliche Produkte zu erhalen waren.

---

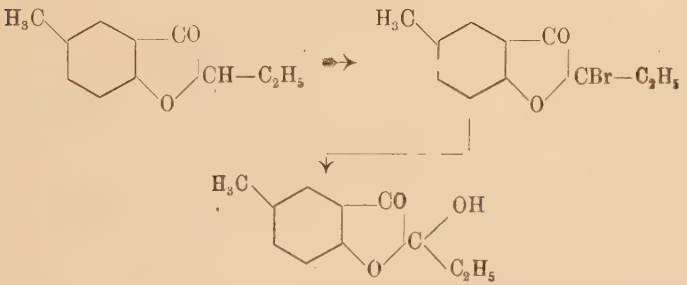
1) v. Auwers, B. 47, 3292 [1914].
2) v. Auwers, B. 47, 3311 [1914].

Dagegen wurde zufällig gefunden, daß die Abspaltung sich glatt beim Behandeln mit stark verdünnter Salzsäure in der Wärme vollzog. Es wurde ein bei 95°—96° schmelzender Körper erhalten, der in Alkali mit gelber Farbe löslich, beim Ansäuern wieder unverändert ausfiel. Seinem Verhalten nach und der Analogie nach zu schließen, mußte in dem Körper das 1-Oxy-1-äthyl-4-methyl-cumaranon-2 (XX) vorliegen.

XX.



Um ganz sicher zu gehen, wurde seine Synthese auf einem Wege durchgeführt, den schon v. Auwers für die Darstellung des niederen Homologen angegeben hat[1]).



Sowohl das bei 44°—45° schmelzende Bromid, wie auch der zugehörige Oxykörper wurden glatt und in guter Ausbeute erhalten. Das Endprodukt erwies sich als identisch mit dem durch Abspaltung der Semicarbazidreste aus dem Biderivat erhaltenen.

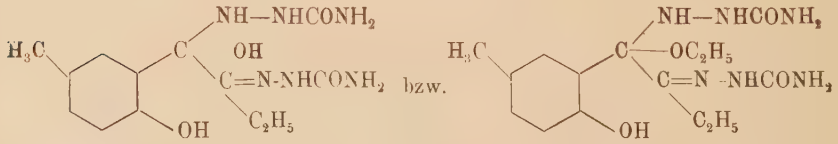
Erwähnt sei, daß auch das 4-Methyl-1-äthyl-cumaranon-2 in alkoholischer Lösung in seiner Ketoform

1) v. Auwers, B. 47, 3300 [1914].

vorzuliegen scheint, während in Schwefelkohlenstofflösung die Enolform vorzuherrschen scheint, wie eine Bromtitration nach K. H. Meyer[1]) ergab. Das Verhalten des Aethylcumaranons entspricht also auch hierin vollkommen dem seines niederen Homologen.

v. Auwers erwähnt schon[2]), daß bei der Verbrennung der Biderivate häufig zu niedere Kohlenstoffwerte gefunden werden. Dasselbe war auch bei der Verbrennung des Disemicarbazons des Aethylcumaranons der Fall.

Neben der Annahme technischer Schwierigkeiten bei der Verbrennung gibt schon v. Auwers der Vermutung Raum, daß die Beschaffenheit der Präparate Veranlassung zu diesen Differenzen gegeben habe, da Art und Zeitdauer des Trocknens einen Einfluß auf den Ausfall der Analysenwerte gehabt habe. Deutet schon diese Beobachtung auf einen eventuellen Wasser- bezw. Alkoholgehalt des betreffenden Biderivates hin, so erscheint es nach vorläufigen Beobachtungen, die bei der Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat auf Cumaranone gemacht wurden, möglich, daß den lufttrockenen Biderivaten nicht die reine Osazonformel zukommt, sondern vielleicht die eines Hydrates folgender Formel:



Analog konstituierte Verbindungen als Zwischenstufe bei der Bildung von Semicarbazonen, Hydrazonen oder Oximen sind ja vereinzelt beobachtet worden. Ich erinnere hier nur an die Bildung von Chloralhy-

1) K. H. Meyer, A. 380, 212 (1911).
2) v. Auwers, B 47, 3299 (1914).

droxylamin aus Chloral und Hydroxylamin[1]).

Läßt man auf das 4-Methyl-1-äthyl-cumaranon-2 ein Aequivalent p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat einwirken, so erhält man schon in der Kälte einen tief violettroten Körper, dem auf Grund seiner Analyse die Formel eines Biderivates zukommt. Denselben Körper erhält man, nur in besserer Ausbeute, bei der Einwirkung von zwei Aequivalentgewichten p-Nitrophenylhydrazin. Beim Erhitzen dieses Körpers schlägt die tief rote Farbe desselben bei etwa 150° in ein helles Gelb um, das bis zum Schmelzpunkt des Körpers — 244°–246° — bestehen bleibt. Bei längerem Kochen des roten Körpers mit viel Alkohol geht dieser zunächst in Lösung, um schließlich in seiner gelben Modification wieder auszufallen, die mit der roten Form gemischt, keine Depression gibt.

Nach Vorversuchen scheint es, als ob in der roten Form ein wasser- bezw. alkoholhaltiges Produkt der oben angedeuteten Konstitution vorliegt.

Allerdings ist auch nicht die Möglichkeit von der Hand zu weisen, daß in den beiden Modificationen stereoisomere Formen vorliegen, oder daß es sich um einen Fall von Dimorphismus handelt, wie er schon von Willstätter und Veraguth[2]) beim Benzoylphenylhydrazon des Chinons und von Auwers und Michaelis[3]) beim p-Xylochinonbenzoylphenylhydrazon beobachtet worden ist. Weitere Versuche werden die Entscheidung bringen.

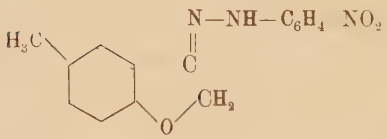
Vergleicht man das 1.4-Dimethyl-cumaranon und das 1-Aethyl-4-methylcumaranon in ihrem Verhalten gegen Semicarbazid und p-Nitrophenylhydrazin, so ist ein wesentlicher Unterschied in ihrer Reaktionsweise

1) B. 25, 702.
2) Willstätter u. Veraguth, B. 40, 1434 (1907).
3) v. Auwers u. Michaelis, B. 47, 1299 (1914).

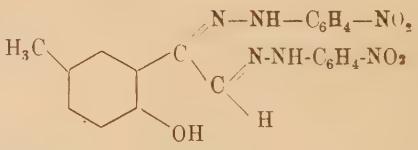
nicht festzustellen, wenn auch genaue messende Versuche nicht angestellt wurden. Es dürfte auch kaum anzunehmen sein, daß die geringe Differenz von einer Methylengruppe große Unterschiede in den Stabilitätsverhältnissen des Fünfringes hervorrufen wird.

Etwas mehr in die Augen fallen die Unterschiede zwischen dem 4-Methylcumaranon und den beiden eben erwähnten substituierten Cumaranonen. Während, wie schon eingangs erwähnt, ersteres mit Semicarbazid nur ein Monosemicarbazon liefert, bildet es, wie besondere Versuche ergaben, mit p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat ein bei 203°—204° schmelzendes Monohydrazon (XXI), und ein bei 280° schmelzendes Biderivat (XXII), dem aus Analogiegründen einstweilen die untenstehende Formel zuerkannt wird.

XXI.



XXII



Aus beiden alkylsubstituierten Cumaranonen werden dagegen durch p-Nitrophenylhydrazin nach bisherigen Beobachtungen nur Osazone erhalten. Daraus und aus der leichten Sprengbarkeit der alkylsubstituierten Cumaranone durch Semicarbazid geht m. E. unzweifelhaft hervor, daß der Eintritt von Alkyl in die Seitenkette des Furanringes die Sprengbarkeit des letzteren erleichtert hat.

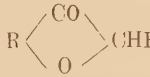
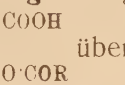
Ob allerdings durch zunehmende Molekulargröße des substituierenden Alkyls die Neigung zur Aufspaltung des Ringes immer größer wird, so daß schließlich ein Grenzfall erreicht wird, bei dem der Furanring unbeständig wird, an seine Stelle ein monocyk-

lisches Gebilde tritt, oder ob mit zunehmender Schwere des in die Seitenkette eintretenden Substituenten sich wieder eine entgegengesetzte, hemmende Wirkung bemerkbar macht, läßt sich auf Grund der bis jetzt angestellten Versuche nicht mit der gleichen Sicherheit entscheiden.

Beim Succinimid haben A. Miolati und Longo[1]) gezeigt, daß an Stelle des Imidwasserstoffs tretendes Methyl die Verseifbarkeit bedeutend erhöht. Die Verseifungsgeschwindigkeit nimmt dann aber vom Methyl- zum Aethyl- und weiter zum Propylimid immer mehr ab. Hier ist also unzweifelhaft ein hemmender Einfluss auf die Ringspaltung mit zunehmender Molekulargröße festzustellen.

Wenngleich nach diesen und anderen Beispielen es möglich erscheint, daß die Verhältnisse bei den Cumaranonen ähnlich liegen werden, so lassen sich doch aus ihnen wegen der gar zu großen konstitutionellen Verschiedenheiten der in Frage kommenden Verbindungen keine sicheren Schlüsse ziehen.

Mehr Erfolg in dieser Hinsicht verspricht die Untersuchung der verschiedenen alkylsubstituierten Cumaranone in Bezug auf ihre Fähigkeit zur Autoxydation.

v. Auwers[2]) hat gezeigt, daß gewisse Alkylcumaranone der Formel  bei längerem Aufbewahren unter Ringöffnung infolge Autoxydation in Verbindungen  übergehen. In der genannten Veröffentlichung weist v. Auwers schon darauf hin, daß das 1-Aethyl-4-methylcumaranon sich langsamer

1) C. 1894, II, 374.

2) v. Auwers, B. 49, 810 (1916).

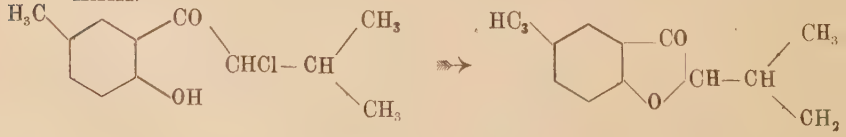
zu oxydieren scheint, als sein niederes Homologe, das 1-4-Dimethylcumaranon. Ein inzwischen hergestelltes Präparat von 1-Aethyl-4-methylcumaranon, das gut $^3/_4$ Jahr lang aufbewahrt worden war, war nach dieser Zeit zu etwa $^1/_3$ bis $^1/_4$ oxydiert, während das erwähnte Präparat von 1-4-Dimethylcumaranon[1]) in ungefähr demselben Zeitraum sich fast vollkommen oxydiert hatte.

Ist den hier mitgeteilten Versuchszahlen auch kein übermäßig großer Wert beizulegen, da einerseits die Zeiten nicht genau entsprechend waren, andrerseits beide Präparate sicher verschiedenen Reinheitsgrad hatten, so ist der Unterschied in dem Verhältnis zwischen gebildeter Säure und Cumaranon in beiden Fällen so groß, daß derselbe unmöglich nur auf die oben erwähnten Verschiedenheiten in den Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Meiner Ansicht nach geht aus diesem Verhalten der Cumaranone mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß sich das 1-Aethyl-4-methylcumaranon schwieriger spaltet wie das 1-4- Dimethylcumaranon. Daraus wäre dann vielleicht weiter zu folgern, daß zunehmende Molekulargröße des substituierenden Alkyls weiter hemmend auf die beobachtete Ringspaltung einwirkt.

Erscheinungen, wie sie bei dem gleich zu besprechenden 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon-2 (XIII) beobachtet wurden, lassen tatsächlich einen solchen Schluss gerechtfertigt erscheinen.

Das aus dem in gelben Prismen kristallisierenden, bei 73°-74° schmelzenden o-[α-Chlorisovalero-]-p-kresol (XXIII) mittels Natriumacetat erhaltene 1-

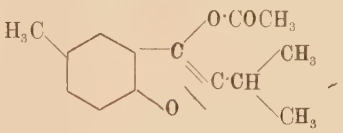
XXIII.



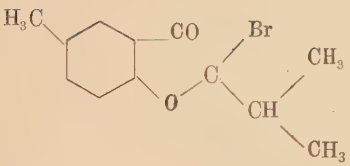
1) v. Auwers, B. 49, 810 (1916).

Isopropyl-4-methyl-cumaranon-2 bildet bei 25° — 26° schmelzende prismatische Nadeln. In unterkühltem Zustande zeigt es wie seine niederen Homologen, nur in erhöhtem Maße, die Neigung flüßig zu bleiben. In alkalischer Lösung wird es durch Wasserstoffsuperoxyd zu p-Homosalicylsäure oxydiert, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Mit Acetylchlorid gekocht bildet es eine im Vacuum unter 13 mm Druck bei 162°—162,5° übergehende Acetylverbindung (XXIV), die ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel darstellt.

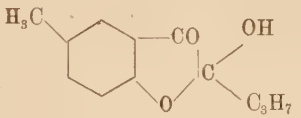
XXIV.



XXV.



XXVI.



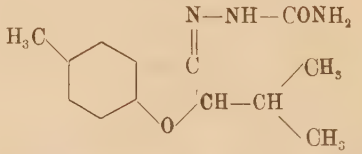
Zur weiteren Charakterisierung wurden noch das Bromid (XXV) und aus diesem nach bekannter Methode das 1-Oxy-1-isopropyl-cumaranon (XXVI) dargestellt. Sowohl das bei 65,5° — 66,5° schmelzende Bromid, wie der mit charakteristisch gelber Farbe in Alkali lösliche, bei 118°—119° schmelzende Oxykörper wurden leicht und in guter Ausbeute erhalten. Nach allen diesen Reaktionen war nicht mehr daran zu zweifeln, daß tatsächlich das 1-Ispropyl-4-methyl-cumaranon vorlag.

Die Einwirkung von Semicarbazid verläuft wesentlich anders als in den bisher beschriebenen Fällen.

Läßt man das Cumaranon in der üblichen Weise mit zwei bis drei Äquivalentgewichten Semicarbazid stehen, so beginnt eine Ausscheidung erst nach achttägigem Stehen. Bei Anwendung von 10g Cumaranon ist die Reaktion nach etwa vierzehn Tagen beendet und selbst bei bedeutend längerem Stehen ist keine Zunahme des Niederschlages mehr zu bemerken. Die Menge des so ausgeschiedenen, feinen, gelblichen, kristallinischen Niederschlages beträgt etwa 1—1½g.

Bei der Untersuchung desselben zeigte sich, daß der größere Teil desselben aus Hydrazodicarbonamid bestand, das durch Selbstkondensation des Semicarbazids entstanden war.' Identifiziert wurde es durch seinen Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und durch Ueberführung in Azodikarbonamid mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach Thiele[1]). Daneben wurde in ganz geringer Menge (0.4—0.5g) ein weißer, kristallinischer Körper erhalten, der in Alkali unlöslich war. Sein Schmelzpunkt lag bei 170°—171°. Der Analyse nach war er durch Kondensation von 1 Mol Semicarbazid mit dem Cumaranon entstanden. Seinen Eigenschaften nach lag in ihm das normale Monosemicarbazon (XXVII) vor.

XXVII.

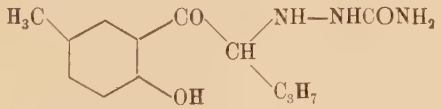


Aus der Mutterlauge wurde der größte Teil des Cumaranons zurückgewonnen. Daneben fanden sich aber stets, bei den einzelnen Versuchsreihen in wechselnder, doch geringer Menge, in Alkali mit tief gelber Farbe lösliche, amorphe, bräunliche, stickstoffhal-

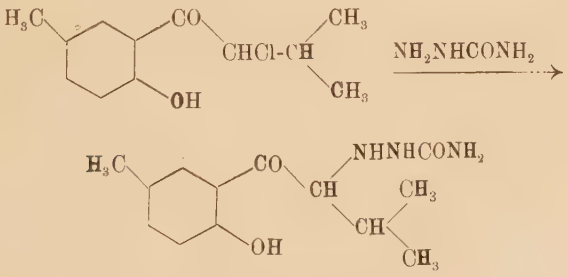
1) Thiele, A. 271, 129 (1911).

tige Substanzen, die sich durch auffallend leichte Löslichkeit in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln auszeichneten. Trotz vielfacher Bemühungen gelang es mir nicht, diese Substanzen kristallisiert zu erhalten; durch wiederholtes Umfällen aus verdünntem Methylalkohol wurden lichtgraue, amorphe Pulver erhalten, die bei etwa 100° unter völliger Zersetzung schmolzen und keine Gewähr für Einheitlichkeit boten. Ihre Menge war regelmäßig so gering, daß eine Stickstoffbestimmung nicht gemacht werden konnte. Den ganzen Eigenschaften dieser unerquicklichen Substanzen nach stellten sie aber sicher kein Disemicarbazon dar, das den schon beschriebenen zu vergleichen wäre.

Da man vermutete, daß in ihnen vielleicht die Semicarbazidoverbindung der Form



vorgelegen hat, so versuchte man die Synthese einer solchen auf folgendem Wege:

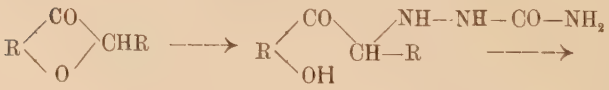


Auch hierbei wurde in geringer Menge ein lichtgraues, halogenfreies, stickstoffhaltiges, amorphes Pulver gewonnen, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 100°

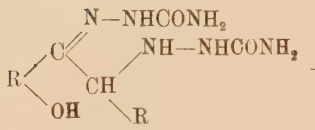
lag, und das in Alkali mit derselben goldgelben Farbe löslich war, wie das eben beschriebene Einwirkungsprodukt von Semicarbazidchlorhydrat auf Isopropylcumaranon. Mit diesem gemischt gab es keine Schmelzpunktsdepression. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmten ebenfalls bei beiden Substanzen überein. Die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate schienen somit identisch zu sein, die Möglichkeit, daß in den amorphen Substanzen die Semicarbazidoverbindung vorgelegen hat, ist also gegeben.

Sollte hier tatsächlich eine Semicarbazidoverbindung der obigen Formel entstanden sein, so könnte man annehmen, daß bei der Bildung der Disemicarbazone aus den Cumaranonen zunächst der Heterocyklus aufgespalten wird unter Bildung einer Verbindung vom Typus XXVIII

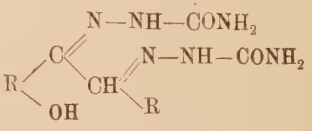
XXVIII.



XXIX.



XXX.



Diese Semicarbazidoverbindung würde dann mit einem zweiten Molekül Semicarbazid unter Bildung einer Verbindung XXIX reagieren, die unter sofortiger Oxydation in das reguläre Disemicarbazon XXX über gehen würde.

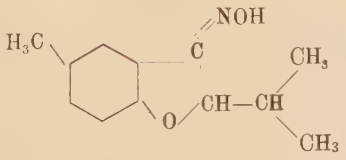
Es ist jedoch recht fraglich, ob jene amorphen Substanzen wirklich Semicarbazidderivate der angegebenen Art gewesen sind. Auch spricht gegen die vorgetragene Auffassung die schon durch v. Auwers[1])

1) v. Auwers, B, 47, 3309 (1914).

beobachtete Tatsache, daß das Monosemicarbazon des 1-4-Dimethylcumaranons beim Behandeln mit Semicarbazid langsam in das Disemicarbazon übergeht. Weiterhin ist auffällig, daß in den bis jetzt untersuchten Fällen bei der Bildung der Disemicarbazone niemals Zwischenprodukte vom Typus XXVIII gefaßt werden konnten. Stets wurde als primäres Produkt das Monosemicarbazon erhalten, das schließlich bei weiterer Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat in das Biderivat überging. Auch die Tatsache, daß die anderen Ketonreagenzien, wie Hydroxylamin uud p-Nitrophenylhydrazin stets zuerst an der Ketogruppe des Cumaranons anfassen, spricht zu Gunsten der zuletzt entwickelten Auffassung, daß die Bildung der Biderivate über die Monosemicarbazone erfolgt.

Legt man diese Annahme zu Grunde, so wäre das Ausbleiben der Disemicarbazonbildung beim Isopropylcumaranon darauf zurückzuführen, daß die verzweigte Isopropylgruppe sterisch hindert, so daß es nicht zur Bildung reichlicher Mengen Monosemicarbazon kommen kann, die als Basis für die Bildung des Disemicarbazons vonnöten sind. Daß die verzweigte Kette tatsächlich schützend auf die Ketogruppe wirkt, geht auch daraus hervor, daß die Bildung des bei 142°—143° schmelzenden Oxims XXXI des Isopropylcumaranons auch bei Anwendung von viel überschüssigem Hydroxylamin sowohl in alkalischer, wie in neutraler Lösung nur langsam erfolgt, und die Ausbeuten an Oxim weit hinter den theoretisch zu erwartenden zurückstehen.

XXXI.



Die Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat auf das 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon führt, wie beim 1-Aethyl-4-methyl-cumaranon, zu einem roten, bei 253°—254° schmelzenden Biderivat, das wieder in zwei Formen existiert.

Die Bildung dieses Osazons erfolgt jedoch bedeutend langsamer als beim Aethylcumaranon, so daß man hierin einen Grund für eine weitere Festigung des Fünfringes durch den Eintritt der Isopropylgruppe erblicken könnte. Wesentlich gestützt wird diese Ansicht durch den Befund, den eine der Autoxydation ausgesetzte Probe des Isopropylcumaranons ergab. Die auf einem Uhrglas ausgebreitete Probe hatte sich nach etwa zweimonatlichem Stehen noch nicht im geringsten oxydiert, was auf eine bemerkenswerte Festigung des Ringes des Isopropylcumaranons gegenüber dem des Aethyl- oder gar des Methylcumaranons schließen läßt.

Diese weitere Stabilisierung des Fünfringes durch die Isopropylgruppe könnte lediglich durch die verzweigte Kette verursacht werden, es könnte aber auch die Molekulargröße und die spezifische chemische Natur der Isopropylgruppe dabei eine gewisse Rolle spielen. Wenngleich unzweifelhaft auch die rein sterische Behinderung bei der Stabilisierung des Ringes mit von Einfluß ist, so glaube ich doch nicht, daß diese allein ausschlaggebend ist. Wäre dies tatsächlich der Fall, dann sollte man erwarten, daß auch beim Ringschluß zum Cumaranon, bei der Bildung des Cumaranons aus dem o-[-α-Chlorisovalero-]-p-kresol, sich dieselben sterischen Einflüsse geltend machen, und der Ringschluß sollte auch hier nur schwierig eintreten. Nach meinen Beobachtungen scheint aber gerade der Ringschluß beim o-[-α-Chlorisovalero-]-p-kresol durch Natriumacetat besonders leicht und gut einzu-

treten, was eher zu Gunsten der Annahme spricht, daß auch die Schwere, beziehungsweise chemische Natur des eingetretenen Alkyls, nicht nur die Verzweigung, die weitere Stabilisierung bewirkt. Damit dürfte dann aber weiter anzunehmen sein, daß eine weitere Vergrößerung des substituierenden Radikales eine weitere Stabilisierung des Heterocyklus zur Folge hat.

Da infolge des Auftretens alkalilöslicher Produkte nicht ausgeschlossen war, daß der Ring wohl gespalten, es aber in Folge sterischer Hinderung nicht zur Bildung des Disemicarbazons gekommen war, so unterwarf man auch das 1-Oxy-1-isopropyl-cumaranon (XXVI) der Einwirkung von Semicarbazid.

Derartige Oxykörper bilden bei der Behandlung mit Semicarbazid nach von Auwers[1]) das Biderivat relativ schneller als die einfachen Cumaranone.

War der Ring des Isopropylcumaranons tatsächlich durch den Eintritt der Isopropylgruppe gefestigt, so war zu erwarten, daß die Bildung des Biderivates ganz ausbleiben, oder aber die Bildung zum wenigsten bedeutend langsamer erfolgen sollte.

In dem geschilderten Versuch erfolgte eine Ausscheidung erst nach mehrtägigem Stehen in gelinder Wärme. Nach vierzehntägigem Stehen nahm die Bildung des Niederschlages nicht mehr zu.

Er erwies sich bei der Untersuchung als fast reines Hydrazodikarbonamid, das durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und durch Ueberführung in Azodikarbonamid nach Thiele identifiziert wurde.

Ein Mono- oder Disemicarbazon des Cumaranons wurde nicht aufgefunden.

1) v. Auwers, B. 47, 3294 (1914).

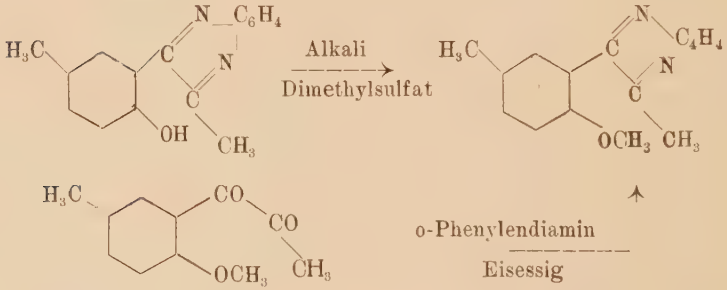
Aus der Mutterlauge erhielt man den Oxykörper unverändert zurück.

Auf der Suche nach einem Reagens, das eine Trennung von o-Oxy-α-Diketonen von den Cumaranonen ermöglichen sollte, wurde die Beobachtung gemacht, daß o-Phenylendiamin auch auf Oxykörper der oben erwähnten Art einwirkt.

Kochte man das 1-Oxy-1.4-Dimethylcumaranon[1]) in essigsaurer Lösung mit o-Phenylendiamin, so erhielt man einen gut kristallisierenden, bei 194° 195° schmelzenden, in Alkali mit gelber Farbe löslichen Körper (XXXII).

Seine Konstitution ergab sich auf folgendem Wege

XXXII.



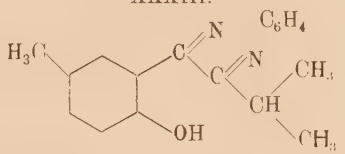
Die Methylierung erfolgt leicht und glatt in alkalischer Lösung. Der Methyläther bildet feine Nädelchen, die bei 92°—93° schmelzen. Er erwies sich als identisch mit dem Kondensationsprodukt von o-Phenylendiamin mit dem Methyläther des Methyl-p-kresyldiketons[2]). Danach konnte an der Konstitution des erhaltenen Körpers kein Zweifel mehr bestehen.

Auch auf das 1-Oxy-1-Isopropyl-cumaranon wirkt o-Phenylendiamin ein, unter Bildung des bei 161°—162° schmelzenden Chinoxalins des

1) v. Auwers, B. 47, 3316 (1914).
2) v. Auwers, B. 47, 3320 (1914).

Isopropyl-p-kresyl-diketons (XXXIII)

XXXIII.



Die Einwirkung erfolgt langsamer als bei dem 1-Oxy-1·4-Dimethyl-cumaranon, denn bei einem Versuch war die Umsetzung beim Isopropylkörper erst nach etwa zweistündigem Erhitzen beendet, während das Chinoxalin des Methyl-p-kresyldiketons aus dem 1-Oxy-1-4-Dimethylcumaranon innerhalb weniger Minuten gebildet wird.

Die beobachtete Chinoxalinbildung regte zu weiteren Versuchen in dieser Richtung an.

Zunächst versuchte man die Darstellung des Chinoxalins des Methyl-p-kresyl-diketons durch Einwirkung von o-Phenylendiamin auf das 1-Oxy-2-[α-chlorpropio-]-phenon. Nach mehrstündigem Kochen in essigsaurer Lösung hatte wohl eine Einwirkung stattgefunden, doch waren die entstandenen Produkte so wenig charakteristisch, daß auf eine weitere Untersuchung derselben verzichtet wurde.

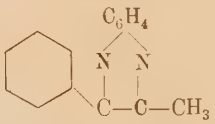
Auch die Einwirkung von o-Phenylendiamin auf 1.4-Dimethylcumaranon zeitigte weder beim Kochen in eisessigsaurer Lösung noch bei ein- bis zweistündigem Erhitzen im Schwefelsäurebad auf 120°—130° bemerkenswerte Ergebnisse.

Da es nach diesen Versuchen den Eindruck machte, als ob die fettaromatischen Chlorketone mit o-Phenylendiamin keine Chinoxaline lieferten, während bekanntlich die aliphatischen Halogenverbindungen der allgemeinen Formel $R—CH_2Cl—CO—R$ sich glatt mit dem genanntenReagens zu den entsprechenden Chin-

oxalinen kondensieren lassen, so brachte man sowohl das Acetylbenzoyl als auch das α-Brompropiophenon mit o-Phenylendiamin zur Reaktion.

Das Acetylbenzoyl liefert schon nach wenigen Minuten Kochens in eisessigsaurer Lösung das noch nicht bekannte zugehörige Chinoxalin (XXXIV),

XXXIV.

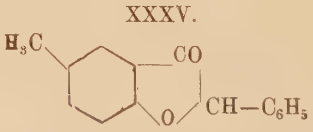


während das α-Brompropiophenon wohl reagiert, aber kein Chinoxalin liefert. Die Reaktion scheint verwickelter zu verlaufen. Näher aufgeklärt wurde sie noch nicht. Demnach scheint es tatsächlich, als ob die fettaromatischen Chlorketone weniger Neigung zur Bildung von Chinoxalinen zeigen, als die entsprechenden aliphatischen Verbindungen.

Da sich nach diesen Versuchen das o-Phenylendiamin für die weiteren Zwecke dieser Arbeit als ungeeignet erwies, wurden die Versuche mit diesem Reagens abgebrochen.

Versuche, das 1-Phenyl-4-methylcumaranon (XXXV)

XXXV.



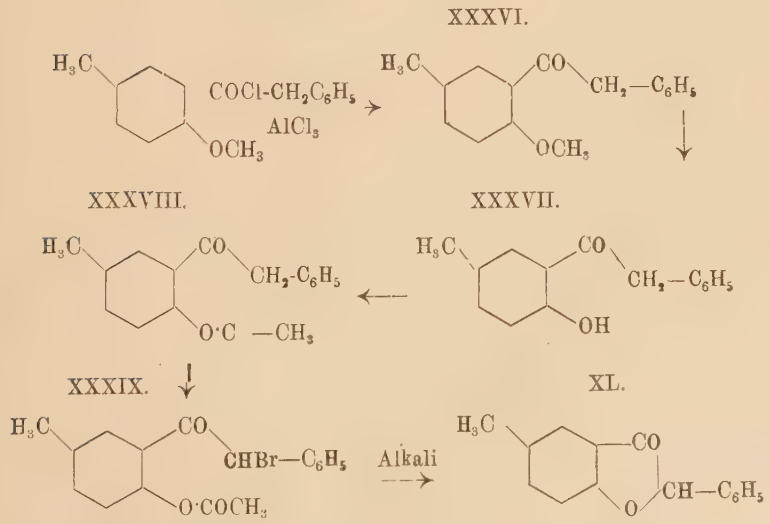
auf dem üblichen Wege zu gewinnen, schlugen fehl. Schon bei der Kondensation von p-Kresolmethyläther mit Phenylchloracetylchlorid erhielt man sowohl beim Arbeiten in der Wärme, als auch in der Kälte unter lebhafter Reaktion vollkommen verschmierte Produkte, die weder durch Vacuumdestillation noch durch Be-

handeln mit gespanntem Wasserdampf zu reinigen waren.

Es scheint, als ob unter dem Einfluß des Phenyls der Seitenkette das Halogen in dieser sehr beweglich wird, so daß es zur Abspaltung von Chlorwasserstoff in der Seitenkette kommt. Die so entstehenden Körper scheinen sich dann weiter zu hochmolekularen Produkten zu kondensieren. Gestützt wird diese Ansicht durch folgenden Befund:

Kondensiert man Benzol mit Phenylchloracetylchlorid bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid, so erhält man beim Arbeiten in der Kälte statt des zu erwartenden Dylchlorids einen halogenfreien, gut kristallisierenden Körper, der bei 132° schmilzt. Mit Desoxybenzoïn ist er nicht identisch, seine Konstitution wurde indessen noch nicht aufgeklärt.

Man versuchte schließlich die Darstellung des Cumaranons auf folgendem Wege:



Bei der Kondensation des Phenylessigsäurechlorids mit p-Kresolmethyläther erhält man stets zunächst den unter 14 mm Druck bei 211° siedenden Methyläther des 1-Oxy-4-methyl-desoxybenzoïns (XXXVI) der eigenartiger Weise durch Aluminiumchlorid erst bei höherer Temperatur verseift wird.

Das 1-Oxy-4-methyl-desoxybenzoïn (XXXVII), das durch Verseifen des Methyläthers gewonnen wurde, bildet derbe, große Kristallnadeln, die bei 63°—64° schmelzen.

Die bei 73°—74° schmelzende Acetylverbingung erhält man leicht durch Kochen mit Acetylchlorid. Durch warmes Alkali wird sie zur Stammsubstanz verseift

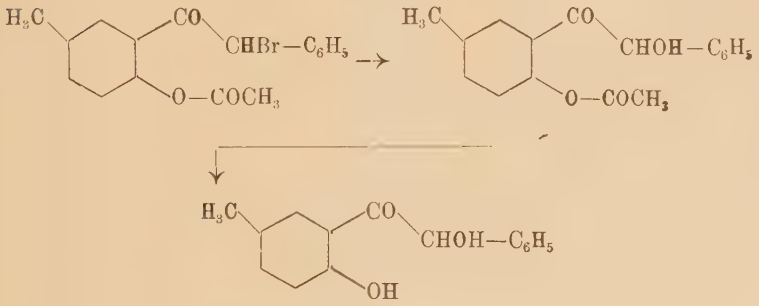
Die Bromierung der Acetylverbindung erfolgt leicht in Schwefelkohlenstoff. Gelindes Erwärmen begünstigt die Reaktion. Das Brom tritt ausschließlich in die Seitenkette, die in der desmotropen Enolform zu reagieren scheint; jedenfalls deutet die Tatsache, daß die Bromwasserstoffentwicklung erst beginnt, nachdem die Hälfte der anzuwendenden Brommenge zugeflossen ist, daraufhin, daß zunächst eine Addition des Broms stattfindet.

Im Sinne K. H. Meyers müßte man also annehmen, daß die in der Enolform in der Seitenkette vorhandene Doppelbindung durch die Nachbarschaft der beiden Phenylgruppen „activer" ist, als die durch das Acetoxyl activierte Doppelbindung des Kerns.

Behandelte man das bei 118°—119° schmelzende Bromacetat mit überschüssigem Alkali, so gelang es ein zum großen Teil alkalilösliches Oel zu erhalten. Doch schien die Ausbeute an diesem sehr von der Konzentration und Menge des angewandten Alkalis abhängig zu sein. Während bei einem Versuch fast ausschließlich ein alkalilöslicher Körper erhalten wurde, konnte bei einem zweiten unter veränderten Bedin-

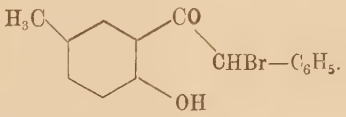
gungen angestellten Versuch das Auftreten verhältnismäßig größerer Mengen eines alkaliunlöslichen Produktes beobachtet werden, das aber so zähflüssig war, daß man auf seine weitere Verarbeitung verzichtete.

Die Einwirkung des Alkalis auf das Bromacetat könnte zunächst zum freien Phenol führen und dann weitere Veränderungen hervorrufen. Es wäre aber auch denkbar, daß das Halogen leichter austauschbar wäre, als die Verseifung erfolgte. Durch einen solchen Vorgang würde man zu einem Dioxykörper gelangen:



Bei einem derartigen Dioxykörper würde es natürlich schwerer zur Wasserabspaltung kommen, als zum Ringschluß bei dem Körper

XLI.



Vergleichsmaterial, um über den Grad der Beständigkeit des Fünfringes beim 1-Phenyl-4-methylcumaranon zu urteilen, war auf diesem Wege also nicht zu gewinnen. So entschloß man sich das Bromacetat zunächst unter Vermeidung von Lauge zu ver-

seifen, um das freie Phenol zu erhalten.

Die Verseifung erfolgte leicht in eisessigsaurer Lösung durch Bromwasserstoff. Das 1-Oxy-4-methyl-desylbromid (XLI) bildet glänzende, bei 104°-105° schmelzende Blättchen.

Die Menge des so gewonnenen Bromids war indessen so gering, daß bis jetzt nur einige Vorversuche angestellt werden konnten.

Ließ man auf das Bromid überschüssiges Alkali einwirken, so ging es glatt in Lösung. Beim Ansäuern fiel zunächst ein fester, weißer Körper, der jedoch beim Versuch ihn zu isolieren, verschmierte.

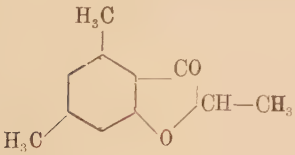
Die Entstehung eines alkalilöslichen Produktes bei der Einwirkung von Alkali auf das Bromid deutet darauf hin, daß durch den Eintritt des Phenyls in der Seitenkette des Furanringes eine vermehrte Neigung zu seiner Aufspaltung besteht. Weitere Versuche hierüber sollen später angestellt werden.

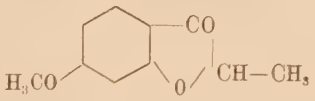
II. Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten im Benzolkern

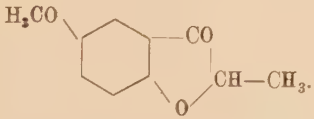
In der schon erwähnten Arbeit über die Bildung von Flavonolen aus Dihalogenverbindungen der Benzalcumaranone hatten v. Auwers und Pohl gezeigt, daß sich je nach der Stellung der Substituenten im Benzolkern teils überwiegend Flavonole, teils Monohalogenderivate der Benzalcumaranone bildeten. Diese verschiedene Reaktionsweise von para- und meta-substituierten Cumaranonen glaubten die genannten Autoren auf eine verschieden große Spaltbarkeit des Furanringes zurückführen zu können, die durch die gegensätzliche Wirkung von para- und meta-ständigen Gruppen im Benzolkern bedingt war.

Es war zu erwarten, daß auch bei der Aufspaltung der Cumaranone durch Semicarbazid sich ein verschiedener Einfluß meta- und para-substituierender Radikale bemerkbar machen würde.

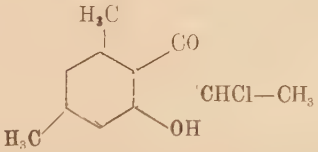
Um dies zu prüfen, untersuchte man das Verhalten folgender Cumaranone:



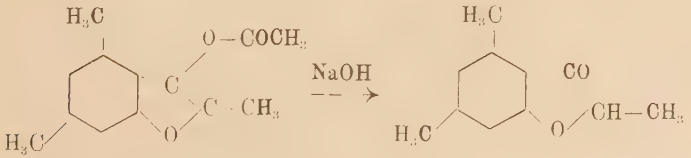




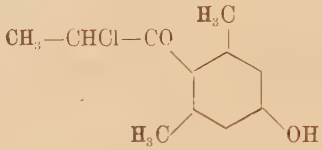
Um zum 1·3·5-Trimethylcumaranon zu gelangen, kondensierte man in der üblichen Weise sym.-m-Xyenolmethyläther mit α-Brompropionylbromid. Statt des erwarteten 1-Oxy-3-5-dimethyl-2[α-chlorpropio-]phenons



erhielt man schon bei der Kondensation ein Oel, das zum großen Teil aus Cumaranon bestand. Eine in einem Falle vorgenommene Titration mit Alkali ergab, daß das erhaltene Oel zu 60% aus Cumaranon bestand. Um es vollständig in dieses überzuführen, behandelte man es mit Alkali und reinigte über die Acetylverbindung



Als Nebenprodukt wurde in geringer Menge ein fester Körper erhalten, in dem vermutlich die para-Verbindung vorlag



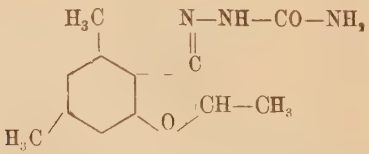
Näher untersucht wurde sie nicht.

Das auf diesem Wege erhaltene Cumaranon bildet große, derbe Kristalle, die bei 25°—27° schmelzen und unter 14 mm Druck bei 142,5°—143° sieden.

Deutet schon die Tatsache, daß bei der Friedel-Craftschen Kondensation zum großen Teil Cumaranon entsteht auf eine verstärkte Neigung zur Ringbildung, so findet dies seine Bestätigung in dem Verlauf der Einwirkung von Semicarbazid.

Läßt man das Cumaranon bis zum Aufhören der Reaktion mit Semicarbazid stehen, so erhält man aus den Reaktionsprodukten beim Aufarbeiten nur das in geringer Menge gebildete Monosemicarbazon (XLII), das bei 232° schmelzende Nadeln bildet.

XLII.

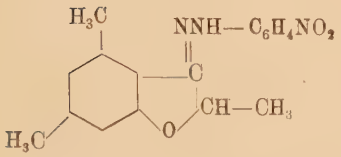


Daneben findet sich durch Selbstkondensation des Semicarbazids gebildetes Hydrazodikarbonamid. Aus der Mutterlauge erhält man in der Hauptsache das Cumaranon zurück.

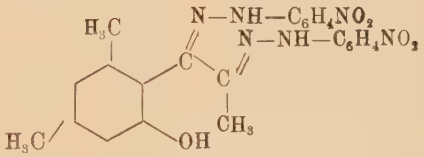
Eine Bildung von Disemicarbazon findet nicht statt.

Die Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin auf das Cumaranon führt zu einem bei 112° schmelzenden Mononitrophenylhydrazon (XLIII) und einem Di-p-nitrophenylhydrazon (XLIV), das bei 280° schmilzt.

XLIII.



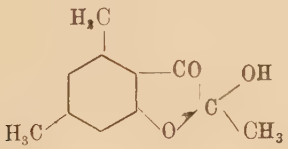
XLIV.



Erwähnt sei, daß p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat auch auf die Acetylverbindung des Cumaranons einwirkt. Es wird Acetylchlorid abgespalten, und man erhält die oben erwähnten Mono- und Di-p-nitrophenylhydrazone.

Um einen weiteren Beleg für die eingetretene Festigung des Cumaranonringes zu erhalten, behandeltem an auch das aus dem Bromid dargestellte, bei 111°—112° schmelzende 1-Oxy-1.3.5-Trimethylcumaranon (XLV)

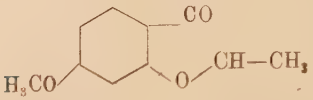
XLV.



mit Semicarbazid. Auch dieses lieferte nach vierzehntägigem Stehen keine Spur eines Semikarbazones. Ein geringer Niederschlag eines Kristallmehles erwies sich als Hydrazodikarbonamid. Die Mutterlauge enthielt noch unveränderten Oxykörper.

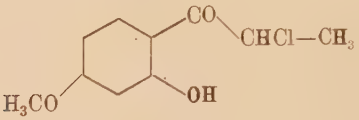
Das 5-Methoxy-1-methyl-cumaranon (XLVI)

XLVI.



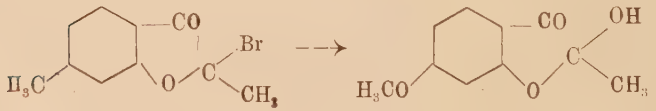
erhielt man leicht aus dem bei 84°—85° schmelzenden 5-Methoxy-1-oxy-2-[α-chlorpropio]-phenon (XLVII)

XLVII.



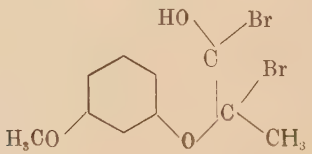
mittels Natriumacetat. Es bildet bei 60°—61° schmelzende, feine, seidenglänzende Nädelchen. Zu seiner näheren Charakterisierung stellte man das bei 74°-75° schmelzende 1-Methyl-1-brom-5-methoxy-cumaranon (XLVIII), und daraus nach bekannter Methode das bei 114°—115° schmelzende 1-Oxy-1-methyl-5-methoxy-cumaranon (XLXIX) dar.

XLVIII. XLXIX.



Erwähnt sei, daß es bei der Bromierung des Cumaranons in Schwefelkohlenstoff gelingt, beim Arbeiten in concentrierter Lösung das ursprüngliche Anlagerungsprodukt (L) zu fassen.

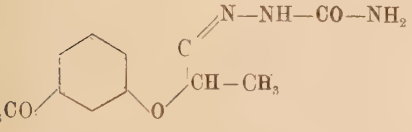
L.



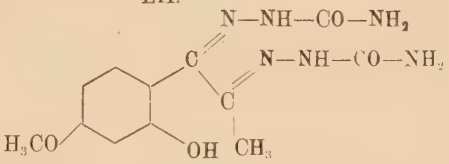
Es bildet rosarote Kristallblättchen, die an der Luft stark rauchen und bald zu einem zähflüssigen Oel zerfließen, das nach längerem Stehen zum einfachen Bromid erstarrt.

Bei der Behandlung des Cumaranons mit Semicarbazid erhält man ein bei 194°—195° schmelzendes Monosemicarbazon (LI) und ein Biderivat, (LII) das bei 235°—236° schmilzt.

LI.



LII.

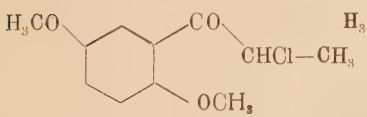


Aus dem Biderivat erhält man glatt durch Abspaltung mit verdünnter Salzsäure das 1-Oxy-1-methyl-5-methoxy-cumaranon (XLIX). Die Identität mit diesem ergab sich aus Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen.

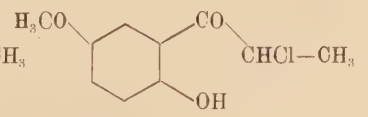
Versuche zur Gewinnung des 4-Methoxy-1-methyl-cumaranon-2 führten zunächst zu keinem klaren Ergebnis.

Kondensiert man Hydrochinondimethyläther mit α-Brompropionylbromid, so erhält man ein Gemenge von Monomethyläther (LIII) und Dimethyläther (LIV),

LIII.



LIV.



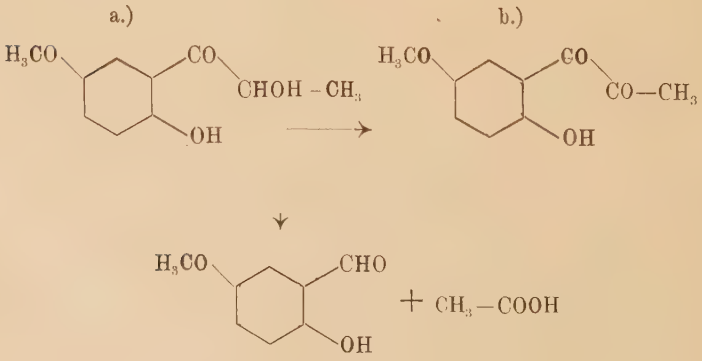
aus dem sich das bei 46°—47° schmelzende, in tief gelben Nadeln kristallisierende 1-Oxy-4-methoxy-2-[-α-chlorpropio-]-phenon (LIV) isolieren läßt.

Behandelt man dieses mit Natriumacetat, so erhält man ein tief gelbes Oel, das bis auf einen geringen Rückstand in Alkali hineingeht. Bei längerem Verreiben mit diesem Mittel ist schließlich alles in Lösung zu bringen.

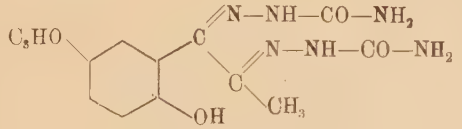
Dies Verhalten deutete auf das Vorliegen eines Gemenges. Gestützt wurde diese Ansicht durch das Verhalten des Oeles bei dem Versuch es im Vacuum zu destillieren. Ein einheitlicher Siedepunkt konnte nicht beobachtet werden. Starkes Aufschäumen und Ansteigen des Druckes deutete auf eine während der Destillation stattfindende Zersetzung.

Das übergegangene tief gelb gefärbte Oel verhielt sich gegen Alkali ebenso wie das nicht destillierte Oel. Beim Ansäuern der tief gelb gefärbten Lösung mit Mineralsäure erhielt man abermals ein zum Teil sofort, zum Teil erst nach längerem Verreiben in diesem Mittel wieder löslichen Körper. Die Fällung des Oeles mit Kohlendioxyd in der Kälte zeitigte dasselbe Ergebnis.

Als man eine Probe des Oeles mit 33% gr Kalilauge verrieb trat deutlich der Geruch nach Aldehyd auf, was auf eine mögliche Zersetzung in folgendem Sinne hindeutete:



Bestärkt wurde man in der Ansicht, daß in dem gelben Oel neben dem Dioxykörper a noch das o-Oxydiketon b vorlag durch die Tatsche, daß dieses Oel mit überschüssigem Semicarbazid schon nach wenigen Stunden ein bei 207°—208° schmelzendes Biderivat lieferte, das allen seinen Eigenschaften nach das Disemicarbazon des Acetyl-p-methoxyhydrochinoyl-diketons war.

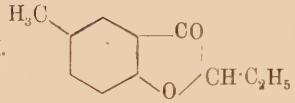
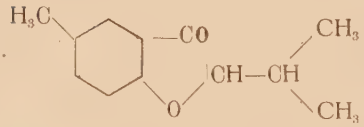
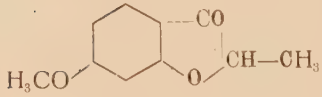
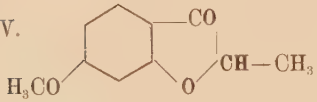


Irgend eine Monosemicarbazon konnte nicht nachgewiesen werden.

Nach alledem machte es den Eindruck, als ob bei der Einwirkung von Natriumacetat auf das 4-Methoxy-1-oxy-2-[-α-chloraceto-]-phenon ein Gemenge von Cumaranon und dem Dioxykörper a entstanden war, dem vielleicht infolge Oxydation etwas Diketon der Formel b beigemengt war. Eine Trennung der Komponenten durch Ausschütteln mit Alkali schien nicht möglich, da einerseits möglicherweise vorhandenes Cumaranon, worauf der Rückstand beim Verreiben mit Alkali hinzudeuten schien, bei längerem Verreiben ebenfalls in dieses hineinging, andrerseits aber auch der in dem Oel vermutete Dioxykörper den Eindruck großer Empfindlichkeit gegen Alkali machte. Da auch Vacuumdestillation nicht zum Ziel führte, wurden die Versuche zur Gewinnung des reinen 4-Methoxy-1-methyl-cumaranons vorläufig abgebrochen. Erst im weiteren Verlauf der Arbeit gemachte Beobachtungen über die Einwirkung von Alkali auf o-Oxychlorketone, auf die ich noch zurückkommen werde, ermöglichten eine Aufklärung der Verhältnisse.

Um aber doch ein genaueres Bild über die Art der Einwirkung von Semicarbazid auf die beschriebenen Cumaranone zu bekommen, unterwarf man äquivalente Mengen der dargestellten Cumaranone in Lösungen von gleicher Konzentration bei gleichen Temperaturen der Einwirkung von Semicarbazid. Nach zweieinhalbtägigem Stehen wurden die Versuche abgebrochen, und die Menge des gebildeten Mono- und Disemicarbazones bestimmt.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

		Monosemicarbazon.	Disemicarbazon.
I.		86%	14%
II.		—	—
III.		95%	5%
IV.		—	—

Die Bildung der Monosemicarbazone von II und IV begann erst nach längerem Stehen. Aus den mitgeteilten Versuchszahlen ergibt sich folgendes:

1.) Die Isopropylgruppe in der Seitenkette des Cumaranons bewirkt eine Festigung des Furanringes.

2.) Methoxyl in m-Stellung zum Furansauerstoff scheint gegenüber p-ständigem Methyl eine Festigung des Ringes zu bewirken, doch geht dies nicht ganz klar aus obigen Zah-

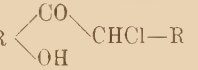
len hervor. Noch zu beschreibende Versuche über die Einwirkung von Alkali auf Chlorketone lassen jedoch deutlich den ringfestigenden Einfluss m-ständiger Gruppen erkennen.

3. Methyl in o-Stellung und in m-Stellung zum Furansauerstoff endlich bewirken wieder eine Festigung des Ringsystems.

Schlieslich überlies man noch je 2 Gramm der Cumaranone I, II, III und IV auf einem Uhrglase ausgebreitet der Autoxydation.

Nach sechsmonatigem Stehen war I zu etwa 80% oxydiert. Von II gingen nur etwa 0.1g gebildeter Säure, entsprechend 4% in Soda hinein. III und IV waren fast unverändert. Die ansgesäuerten Sodalösungen zeigten nur eine geringe Trübung. Durch die Ergebnisse der Autoxydation werden also die gezogenen Schlüsse auf das beste bestätigt.

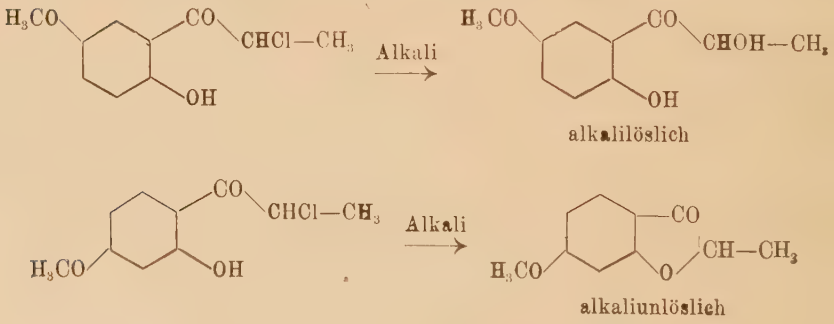
III. **Versuche über die Einwirkung von Alkali auf o-Oxychlorketone.**

Angeregt durch Beobachtungen, die bei Reagensglasversuchen über die Einwirkung von Alkali auf o-Oxychlorketone der allgemeinen Formel  gemacht wurden, entschloß man sich diese Art der Einwirkung etwas näher zu studieren.

Es hatte sich nämlich gezeigt, daß das 4-Methoxy-1-oxy-2[α-chlorpropio-]-phenon beim Behandeln mit verdünntem Alkali in diesem Mittel bis auf eine ganz geringe Trübung mit goldgelber Farbe löslich war, während das 5-Methoxy-1-oxy-2[α-chlorpropio-]-phenon bei derselben Behandlung fast theoretische Ausbeuten von alka-

liunlöslichem Cumaranon lieferte. Die von diesem abgesaugte alkalische Lösung zeigte beim Ansäuern nur eine ganz geringe Trübung. Säuerte man dagegen die klare, alkalische Lösung des 4-Methoxy-1-oxy-2[α-chlorpropio-]-phenons an, so erhielt man ziemliche Mengen eines zunächst glatt in Alkali löslichen Oeles, das jedoch nach längerem Stehen seine Alkalilöslichkeit zum Teil einbüßte.

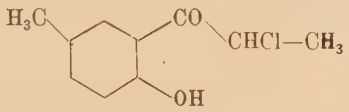
Der nächstliegende Gedanke war der, daß unter dem Einfluß der p-ständigen Methoxygruppe bei der Behandlung des 4-Methoxy-1-oxy-2-[α-chlorpropio-]-phenons mit Alkali ein in diesem Mittel löslicher, monocyklischer Körper entstanden war, während im anderen Fall die m-substituierende Gruppe Veranlassung zur überwiegenden Bildung des alkaliunlöslichen, bicyklischen Cumaranons gegeben hatte.



Wenngleich sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, daß die geschilderten Reactionen nicht vollständig in diesem Sinne verlaufen, so waren doch die erzielten Ergebnisse recht bemerkenswert.

Wegen der Schwierigkeiten der Beschaffung größerer Mengen reinen Ausgangsmaterials von 4-Methoxy-1-oxy-2-[α-chlorpropio-]-phenon, untersuchte man zunächst das Verhalten des 4-Metyl-1-

oxy-2-[-α-chlorpropio-]-phenons[1]).



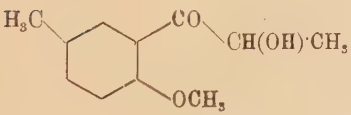
gegen Alkali.

Das Chlorketon löst sich beim Digerieren mit überschüssiger 2n-Natronlauge bis auf geringe Mengen bei der Reaction gebildeten Cumaranones glatt auf. Beispielsweise blieben bei einem Versuche, bei dem 20 g des Chlorketons verarbeitet wurden etwa 1—2 g nicht in Alkali gegangenes Cumaranon zurück.

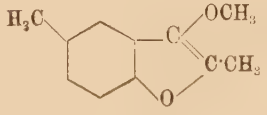
Methyliert man die alkalische Lösung mit Dimethylsulfat, so erhält man ein wasserhelles Oel, das sich durch mehrfach wiederholte, fractionierte Destillation im Vacuum im wesentlichen in zwei Fractionen zerlegen läßt, die unter 14 mm Druck bei 123°—123,5° und von 154°—156° sieden.

Für diese beiden Oele kamen im wesentlichen folgende Formeln in Betracht:

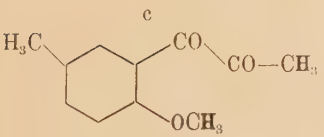
a



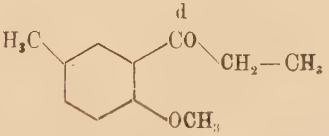
b



c



d



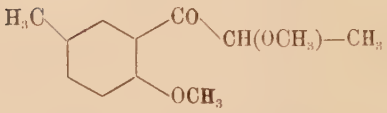
c könnte vielleicht aus a durch Oxydation entstanden sein. War c tatsächlich in dem Oel mit vorhanden, so konnte auch mit der Anwesenheit von d gerechnet

1) v. Auwers, B. 47, 3367 [1914].

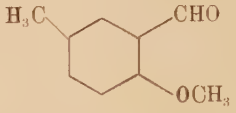
werden, dessen Bildung in der Weise zu erklären war, daß von 2 Molekülen des α-Ketols a das eine sich auf Kosten des anderen reduziert hatte.

Weniger wahrscheinlich, doch nicht ganz aus dem Bereich der Möglichkeit fallend, waren noch die Formeln:

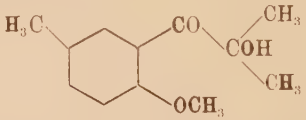
e



f



War die Bildung des Dimethyläthers e durch Methylierung mit Dimethylsulfat an und für sich kaum zu erwarten, so wurde sie ganz unwahrscheinlich, nachdem besondere Versuche gezeigt hatten, daß die alkoholische Hydroxylgruppe des Monomethyläthers des o-[α-Oxyisobutyro-]-p- kresols[1])



weder durch Behandeln mit Jodmethyl und Natriummethylat, noch durch Einwirkung von Jodmethyl auf das feste Natriumsalz unter Druck zu methyliren war.

Man könnte einwenden, daß in diesem besonderen Falle die gem.-Dimethylgruppe schützend auf das Hydroxyl einwirke. Dem ist aber entgegen zu halten, daß die Verbindung glatt ein Diacetat bildet.

Auch die Anwesenheit des Aldehyds f war unter den angewandten milden Reaktionsbedingungen wenig wahrscheinlich, wenn nicht ganz ausgeschlossen.

Kohler hat gezeigt, daß derartige Aldehyde und die entsprechenden Säuren nur dann aus Verbindung-

1) v. Auwers, B. 47, 2344 [1914].

en der allgemeinen Formel R-CO-CH-Br-R entstehen, wenn diese längere Zeit mit konzentrierten Alkalien in der Wärme behandelt werden. Läßt man verdünntes Alkali einwirken, so entstehen in erster Linie die zugehörigen sekundären Alkohole.

Ueberdies setzt die Anwesenheit von derartigen o-Oxyaldehyden bei solchen Reaktionen zum mindesten die intermediäre Bildung eines α-Diketons, in diesem Falle des Methyl-p-kresyl-diketons voraus. Die Abwesenheit dieses Ketons, sowie der möglichen Spaltprodukte, ergab sich aber, als man die Hauptfraction, Vor- und Nachläufe für sich gesondert mit Semicarbazidchlorhydrat behandelte.

Nach achttägigem Stehen konnte man aus keiner Fraktion ein Semicarbazidderivat erhalten, das auf das Vorhandensein eines α-Diketons oder eines seiner Spaltprodukte hingedeutet hätte. Dagegen wurde aus sämtlichen Fractionen eine geringe Menge des bei 225° schmelzenden Disemicarbazons des Methyl-p-kresyl-diketons erhalten.

Entstanden war es jedenfalls aus etwas 1·4-Dimethylcumaranon, das der Methylierung entgangen war. Daß das Disemicarbazon etwa aus möglicherweise vorhandenem Methyl-p-kresyl-diketon hätte entstehen können, ist unwahrscheinlich, da dieses jedenfalls bedeutend rascher reagiert hätte. In dem beschriebenen Fall wurde die erste Ausscheidung des Disemicarbazons nach etwa viertägigem Stehen beobachtet.

Mit dem Nachweis der Abwesenheit des Methyl-p-kresyl-diketons fällt aber auch die Voraussetzung für das Vorhandensein einer Verbindung der Formel d, während gleichzeitig das Ausbleiben eines Aldehydsemicarbazons auch die Abwesenheit des o-Oxyaldehyds dartat.

Somit blieben für das Oel noch die beiden Formeln a und b. Das optische Verhalten[1]) des einmal fractionierten Oeles deutete darauf hin, daß ein Gemenge von überwiegend O-Methyläther des 1·4-Dimethylcumaranons und wenig Methyläther des monocyklischen Ketophenolalkohols vorlag.

Die Untersuchung des Oeles konnte sich also, nachdem die Abwesenheit aller anderen möglichen Formen erwiesen war, auf eine Trennung und Charakterisierung dieser beiden Komponenten beschränken.

Die optischen Konstanten der unter 19 mm Druck bei 126°—126,5° übergegangenen Fraktion deuteten auf das Vorliegen des O-Methyläthers des 1·4-Dimethylcumaranons.

Um mögliche Beimengungen von monocyklischem Körper oder dessen Oxydations- und Spaltungsprodukten zu entfernen, beabsichtigte man das Oel mit p-Nitrophenylhydrazin zu behandeln. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß der O-Methyläther schon in der Kälte mit p-Nitrophenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung unter fast quantitativer Bildung eines schönen, rotgelben Körpers reagiert, dessen Untersuchung noch aussteht.

Da hiernach p-Nitrophenylhydrazin zur Reinigung des in dem Oel vermuteten O-Methyläthers ungeeignet erschien, entschloß man sich zur Behandlung des Oels mit Semicarbazid.

Nach achttägigem Stehen hatte sich ein geringer Niederschlag ausgeschieden, der mit dem Disemicarbazon des Methyl-p-kresyl-diketons identisch war.

1) Herr Geh.-Rat v. Auwers hatte die Liebenswürdigkeit die hier und im weiteren Verlauf der Arbeit erwähnten optischen Untersuchungen auszuführen. Ich möchte nicht unterlassen ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Das Disemicarbazon war wohl aus dem O-Methyläther dadurch entstanden, daß durch die Essigsäure ein geringer Teil des O-Methyläthers verseift war, und das entstandene Cumaranon dann mit Semicarbazid weiter reagiert hatte. Ein gleichzeitig angestellter blinder Versuch, bei welchem man Essigsäure derselben Konzentration und unter denselben Bedingungen auf den O-Methyläther einwirken ließ, bestätigte die Richtigkeit dieser Vermutung, denn bei der Untersuchung zeigte sich, daß ein geringer Teil des O-Methyläthers zum Cumaranon verseift worden war. Die Menge des gebildeten Cumaranons war schätzungsweise äquivalent der bei dem Hauptversuch erhaltenen Menge von Disemicarbazon.

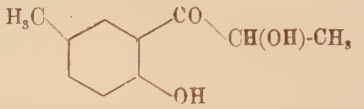
Der aus der Mutterlauge zurückerhaltene O-Methyläther zeigte in seinen physikalischen Konstanten Uebereinstimmung mit denjenigen des synthetischen O-Methyläthers, den man durch methylieren des 1·4-Dimethylcumaranons nach einer noch nicht veröffentlichten Vorschrift erhalten hatte, die v. Auwers und Pohl ausgearbeitet haben.

Durch eine Titration mit Brom überzeugte man sich, daß der auf synthetischem Wege gewonnene O-Methyläther frei von möglicherweise beigemengtem 1·1·4-Trimethylcumaranon war.

Nach diesen Versuchen war an der Reinheit und Identität der auf verschiedenem Wege erhaltenen Präparate nicht mehr zu zweifeln, und zugleich der O-Methyläther des1·4-Dimethylcumaranons als ein überwiegender Bestandteil des methylierten Einwirkungsprodukts von Alkali auf das 4-Methyl-1·oxy-2-[α-chlorpropio-]-phenon gekennzeichnet.

Allgemeinen chemischen Gesetzmäßigkeiten nach mußte in dem hochsiedenden Produkt der Methyl-

äther des monocyklischen Ketophenolalkohols



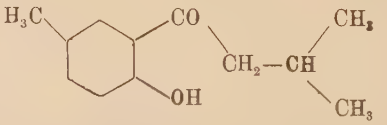
vorliegen, worauf auch das optische Verhalten der unter 16 mm Druck bei 154°—156° siedenden Fraction hindeutete.

Zunächst hoffte man aus diesem Oel das Semicarbazon dieses methylierten Phenolalkohols isolieren zu können, um über dieses die reine Substanz zu gewinnen. Diese Hoffnung erwies sich leider als trügerisch, denn nach zehntägigem Stehen mit Semicarbazid erhielt man kein Semicarbazon, das dem Gewünschten entsprochen hätte. Es wurde nur, wie schon erwähnt, eine geringe Menge des bei 225° schmelzenden Disemicarbazones erhalten.

Aus der Mutterlauge erhielt man nur noch ein zähflüssiges Oel zurück, das durch irgend welche Veränderungen aus dem ursprünglichen Körper entstanden war. Ein Versuch aus diesem mittels Acetylchlorid ein Acetat zu erhalten, scheiterte, man erhielt nur vollkommen verschmierte Produkte.

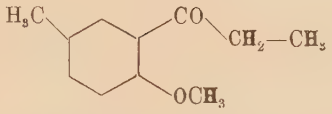
Die Tatsache, daß der Methyläther des obigen Ketons kein Semicarbazon liefert, erschien nicht mehr verwunderlich, nachdem sich herausgestellt hatte, daß ähnlich gebaute Körper sich analog verhalten .

So lieferte z. B. das zu anderen Zwecken dargestellte 4-Methyl-1-oxy-2-isovalerophenon



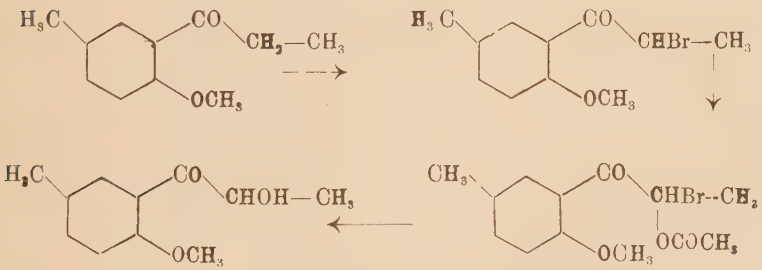
ganz glatt ein Semicarbazon, während der entsprechende Methyläther nicht mit Semicarbazid zur Reaktion

zu bringen war. Auch der Methyläther des o-Propionyl-p-kresols



reagiert nach angestellten Versuchen merkwürdiger Weise nicht mit Semicarbazid. Es scheint demnach, als ob die o-ständige Methoxygruppe bei derartig konstituierten Ketonen hindernd auf die Semicarbazonbildung einwirkt. Nur die entsprechenden Derivate des Acetophenons lassen sich ohne Schwierigkeit in Semicarbazone verwandeln, wahrscheinlich weil in ihnen das Carbonyl mit Methyl verbunden ist und dieses die Reaktion nicht in gleichem Maße hemmt wie die höheren Alkyle.

Um aber doch den in dem hochsiedenden Oel vermuteten monocyklischen Körper identifizieren zu können, versuchte man seine Synthese auf folgendem Wege:



Die Bromierung des o-Propionyl-p-kresolmethyläthers erfolgt leicht in Schwefelkohlenstofflösung. Das Bromid stellt ein gelbliches Oel dar, das sich im Vacuum unzersetzt destillieren läßt. Die Ueberführung in das bei 69°—70° schmelzende Acetat läßt sich leicht durch Kochen mit Kaliumacetat in absolut alkoholischer

Lösung bewirken. Als Nebenprodukt erhält man ein gelbliches Oel, in dem vielleicht die Aethoxyverbindung vorliegt, das aber nicht näher untersucht wurde.

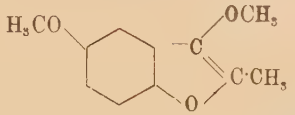
Zunächst hoffte man das Acetat nach dem Vorgange von Kohler durch Barytwasser verseifen zu können. Nach 6—8stündigem Kochen wurde jedoch das Ausgangsmaterial fast unverändert zurückerhalten. Es scheint, als ob auch hier die o-ständige Gruppe erschwerend auf die Verseifbarkeit einwirkt. Nachdem auch ein Versuch das Acetat mittels Salzsäure zu verseifen kein positives Resultat geliefert hatte, entschloß man sich zur Verseifung mittels Alkali.

Das so erhaltene Oel zeigte in seinen physikalischen Konstanten ziemliche Uebereinstimmung mit dem auf anderem Wege erhaltenen Produkt. An seiner Konstitution zu zweifeln lag nach seiner Bildungsweise kein Anlaß vor. Wenngleich man das hochsiedende Produkt der Einwirkung von Alkali auf das 4-Methyl-1-oxy-2-[α-chlorpropio-]-phenon wegen seiner geringen Menge bis jetzt noch nicht rein erhalten konnte, so ist doch kein Zweifel, daß dasselbe identisch ist mit dem auf synthetischem Wege gewonnenen monocyklischen Methyläther des 4-Methyl-1-oxy-2-[-α-oxy-propio-]-phenons.

Nachdem hiermit der Verlauf der Einwirkung von Alkali auf das 4-Methyl-1-oxy-2-[-α-chlorpropio-]-phenon aufgeklärt war, schien es leicht, einen Einblick in den Reaktionsverlauf bei dem entsprechenden 4-Methoxykörper zu gewinnen.

Läßt man auf diesen Alkali in der beschriebenen Weise einwirken und methyliert dann, so erhält man durch fractionierte Destillation ein unter 15 mm Druck bei 150°—150,5° übergehendes Oel, für das optische Konstanten und Analyse auf die Formel des O-Me-

thyläthers des 4-Methoxy-1-methylcumaranons



stimmen. Daneben erhält man eine höher siedende Fraction, $Kp._{15}$=162°—163°, in der der Analogie nach zu schließender entsprechende monocyklische Körper vorliegt. Darauf deutet auch das optische Verhalten der betreffenden Fraction hin.

Es scheint, als ob bei der Einwirkung von Alkali auf das 4-Methoxy-1-oxy-2-[α-chlorpropio-]-phenon sich der monocyklische Körper in relativ größerer Menge bildet, als beim entsprechenden 4-Methylkörper, jedoch sind hierüber genauere Versuche noch nicht angestellt worden.

Als wesentliches Ergebnis der Einwirkung von verdünntem Alkali auf o-Oxychlorketone der beschriebenen Art ergibt sich folgendes:

1.) Methyl- und Methoxyl in p-Stellung zum Phenolhydroxyl bewirken, daß neben bicyklischem Cumaranon noch monocyklischer Ketophenolalkohol gebildet wird.

2.) Methoxyl in m-Stellung zum Phenolhydroxyl verursacht ausschließliche Bildung von bicyklischem Cumaranon.

Da es nach den oben beschriebenen Versuchen den Eindruck macht, als ob p-ständiges Methoxyl- mehr noch als Methyl an derselben Stelle die Neigung zur Bildung des monocyklischen Derivates begünstigt, so ist anzunehmen, daß in den früher beschriebenen Oelen Gemenge von Cumaranon und monocyklischem Ketophenolalkohol vorgelegen haben. Die Tatsache, daß bei den früheren Versuchen nur das bei

207°—208° schmelzende Disemicarbazon erhalten wurde, ist vielleicht so zu erklären, daß einerseits durch das p-ständige Methoxyl die Ringspaltung so sehr begünstigt wird, daß der Versuch genügend lang andauerte, um ausschließlich zum Biderivat zu führen, andrerseits aber doch nicht lange genug, um schon das Monosemicarbazon des monocyklischen Ketons zu liefern, dessen Bildung vermutlich sehr viel langsamer erfolgen würde, denn auch die Bildung des Semicarbazones des α-Oxypropiophenons erfolgt nur langsam[1]).

Es unterliegt keinem Zweifel, daß es nunmehr gelingen wird aus dem reinen O-Methyläther das reine 4-Methoxy-1-methyl-cumaranon zu gewinnen.

Betrachtet man die Ergebnisse dieser Arbeit, so findet man durch sie die Vermutungen, die von Auwers und Pohl über die Beeinflussung der Ringfestigkeit des Fünfringes der Cumaranone durch p- und m-ständige Gruppen geäußert haben, aufs beste bestätigt, wodurch gleichzeitig die von den genannten Autoren vertretene Anschauung über den der Bildung von Flavonolen aus Dihalogenverbindungen der Benzalcumaranone zu Grunde liegenden Reaktionsmechanismus eine wesentliche Stütze erfährt.

Noch eine andere Beobachtung scheint erwähnenswert.

Während die dargestellten Cumaranone mit einem zum Furansauerstoff p-ständigen Methyl- und Methoxyl bei längerem Schütteln mit Alkali glatt in dieses hineingehen, scheint es so, als ob Cumaranone mit m-ständigen Gruppen dieses nicht tun. Wenigstens konnte eine Probe des 5-Methoxy-1-methylcumaranons beim Verreiben mit Alkali nur spurenweise in dieses hineingebracht werden.

1) Mündliche Mitteilundg des Herrn Geh.-Rat v. Auwers.

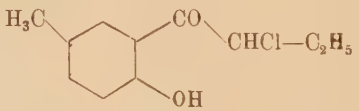
Es scheint also, als ob die Stellung der Substituenten im Benzolkern die Neigung zur Bildung der Enol- oder Ketoform in der einen oder anderen Weise beeinflußt. Aehnliches scheint auch für Substituenten in der Seitenkette zu gelten, jedoch bedarf es einer weiteren Untersuchung ehe sich hierüber Genaueres aussagen läßt.

Experimenteller Teil.

A. Untersuchungen über Cumaranone mit Substituenten in der Seitenkette.

1. Reihe des 1-Aethyl-4-methylcumaranons.

o-[α-Chlorbutyro-]-p-kresol.
4-Methyl-1-oxy-2-[α-chlorbutyro]-phenon.



Der Körper wurde nach der Vorschrift dargestellt, die v. Auwers und K. Müller für die Darstellung des o-[α-Chloraceto-]-p-kresols gegeben haben[1]).

100 g α-Brombutyrylbromid wurden in 500 g gut getrocknetem Schwefelkohlenstoff gelöst und hierauf mit 53 g p-Kresolmethyläther versetzt. In die klare Lösung trug man in kleinen Anteilen 57 g frisches, wasserfreies Aluminiumchlorid unter Umschütteln ein, bis sich die jedesmal einsetzende lebhafte Reaktion gemäßigt hatte, und erhielt zum Schluß das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflußkühler so lange in gelindem Sieden, bis kein Halogenwasserstoff mehr entwich. (5—6 Stunden).

1) v. Auwers. A. 364, 164 (1909).

Dann wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, und der feste, rotbraune Rückstand vorsichtig mit Eis und konzentrierter Salzsäure zersetzt.

Das o-[α-Chlorbutyro-]-p-kresol schied sich oft schon jetzt als feste, rotbraune Masse ab, die nach dem Absaugen und Verreiben mit Methylalkohol für für die weitere Verarbeitung genügend rein war.

Blieb das Zersetzungsprodukt ölig, so nahm man in Aether auf, trocknete mit entwässertem Natriumsulfat und destillierte den Aether ab. Beim Reiben mit dem Glasstab in der Kälte pflegte das Oel alsdann bald zu erstarren.

Der Körper läßt sich gut aus Petroläther oder Ligroïn umkristallisieren. Die bei 61°—62° schmelzende Verbindung bildet derbe, glasglänzende Prismen von eigentümlich scharfem, zu Tränen reizendem Geruch. Von Chloroform, Benzol, Petroläther wird sie mäßig leicht aufgenommen. Leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, ziemlich schwer in Ligroïn. Im Vacuum geht sie unzersetzt unter 12 mm Druck bei 159°—160° über.

0. 1894 g Sbst: 0.1294 AgCl.
$C_{11}H_{13}O_2Cl$. Ber. 16.7 Cl.
Gef. 16.9 Cl.

Ausbeute: 80—82 g.

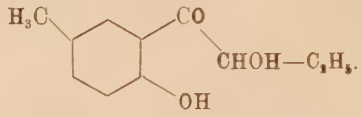
Einwirkung von Alkali auf das o-[α-Chlorbutyro]-kresol. 10 g Chlorketon wurden in alkoholischer Lösung tropfenweise in der Kälte mit einem Aequivalentgewicht Alkali versetzt.

Die ursprüngliche hellgelbe Farbe der Lösung schlug in tief gelb um, sobald alles Alkali verbraucht war.

Die schwach alkalische Lösung wurde neutralisiert, der Alkohol im Vacuum abgedampft, der Rückstand in Wasser gegeben und mit Aether aufgenommen.

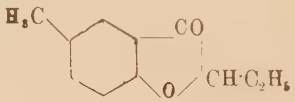
Die ätherische Lösung schüttelt man erst zweimal mit 2-n-Natronlauge durch, dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Aether abdestilliert und das verbleibende Cumaranon im Vacuum rectifiziert.

Aus dem alkalischen Auszug fiel beim Neutralisieren mit Essigsäure in der Kälte etwa 0,2—0,3 g eines hellgelben Oeles, in dem vielleicht der Körper



vorgelegen hat. Wegen seiner geringen Menge wurde von seiner weiteren Untersuchung Abstand genommen.

4-Methyl-1-äthyl-cumaranon-2



Der Körper wurde nach der Vorschrift dargestellt, die v. Auwers für die Darstellung des 4-Methyl-2-oxycumarons gegeben hat[1]).

60 g o-[α-Chlorbutyro-]-p-kresol versetzte man in konzentriert alkoholischer Lösung mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung der doppelten Gewichtsmenge Natriumacetat und fügte so lange tropfenweise Alkohol hinzu, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hatte. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zur Entfärbung gekocht. ($^1/_2$—$^3/_1$Stunde). Dann wurde im Vacuum bis etwa zur Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft und in viel Wasser gegeben.

War das angewandte o-[α-Chlorbutyro-]-p-kresol

1) v. Auwers, B. 45, 990 (1917).

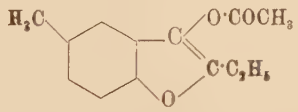
sehr rein, so erstarrte das Cumaranon zu weißen Flocken, die ohne weiteres abgesaugt wurden. Andernfalls mußte das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen werden und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Aethers im Vacuum rektifiziert werden.

Das Cumaranon geht als helles, gelbliches Oel, das bald erstarrt, unter 18 mm Druck bei 147,5°—148° über.

0.1922 g Sbst.	0.1196 g H_2O	0.5267 g CO_2	
$C_{11}H_{12}O_2$	Ber.: C=74.6	H=6.8	
	Gef.: C=74.9	H=7.0	

Der weiße Körper kristallisiert aus Aethylalkohol in langen, durchsichtigen, glasgländen prismatischen Kristallen. Er ist schon in der Kälte in den gewöhnlichen Mitteln leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe und fällt beim Verdünnen unverändert aus. Bei längerem Verreiben mit Alkali löst er sich zum Teil mit gelber Farbe. Er zeigt den charakteristischen süßlichen Geruch der Cumaranone. Ausbeute: 25—30 g.

Acetylverbindung des 1-Aethyl-4-methyl-cumaranons.



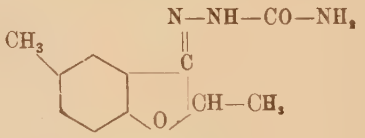
3 g 4-Methyl-1-äthyl-cumaranon-2 wurden am Steigrohr bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung mit Acetylchlorid zum Sieden erwärmt. (2—3 Stunden). Dann wurde im Vacuum rektifiziert.

Die Acetylverbingung ist ein helles, farbloses, stark lichtbrechendes Oel von schwachem, eigenartigem Geruch, das unter 13 mm Druck bei 160°—161° siedet.

Von Alkalien wird die Verbindung fast augenblicklich verseift.

Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf 4- Methyl-1-äthyl-cumaranon-2.

20 g 4-Methyl-1-äthyl-cumaranon-2 versetzte man in concentriert alkoholischer Lösung mit 38 g Semicarbazidchlorhydrat und 46 g Natriumacetat und ließ die klare Lösung bei gelinder Wärme (40°—50°) stehen. Schon nach 8—10 Stunden begann die Ausscheidung eines gelblichen Kristallmehls. Nach 8—10 Tagen war die Reaktion beendet. Man saugte den Niederschlag ab, wusch mit Wasser, nahm in Alkali auf und filtrierte von ungelöst gebliebenem Monosemicarbazon ab.



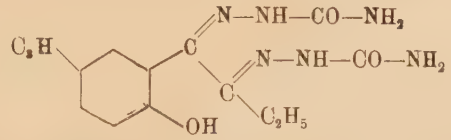
Das zurückgebliebene Monosemicarbazon wurde mit Methylalkohol angefeuchtet und nochmals mit Alkali digeriert bis nichts mehr in dieses hineinging. Dann wurde abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert.

Das Semicarbazon bildet farblose, prismatische, durchsichtige, glasglänzende Nadeln, die bei 194°-195° schmelzen. Bei raschem Erhitzen wird der Schmelzpunkt höher gefunden, z. B. bei 196°—197°. In Petroläther und Benzol ist der Körper fast unlöslich, mäßig löslich ist er in Methyl- und Aethylalkohol.

0. 2748 g Sbst.: 43.4 ccm N (17°, 754 mm)

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2N_3$,	Gefunden
N 18.0	18.1

Der alkalische Auszug der Substanz enthielt das Disemicarbazon.



Das durch vorsichtiges Ansäuren der alkalischen Lösung erhaltene Disemicarbazon war so gut wie rein. Für die Analyse wurde es aus viel Aethylalkohol umkristallisiert.

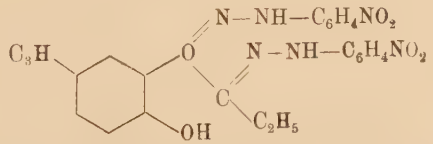
Es bildet farblose, durchsichtige, feine Nadeln.

0.1356 g Sbst.: 0.0842 g H_2O 0,2552 g CO_2
0.0802 g Sbst.: 19.7 ccm N (22° 741 mm)

$C_{11}H_{18}O_3N_6$	Ber.:	C=51.0	H=6.0	N=27.4
	Gef.:	C=51.3	H=7.0	N=27.0
$C_{13}H_{20}O_3N_6$	Ber.:	C=50.6	H=6.5	N=27.3

Die Substanz läßt sich aus viel Alkohol umkristallisieren. In der Kälte ist sie in Methyl- wie Aethylalkohol fast unlöslich. In der Hitze ist sie etwas löslicher. In Benzin, Petroläther und Benzol ist sie auch in der Hitze schwer löslich. Aus viel heißem Wasser kristallisiert der Körper in langen, farblosen, seidenglänzenden Gebilden. Der Körper schmilzt bei mäßig raschem Erhitzen bei 221°—222°.

Di-p-nitrophenylhydrazon des 4-methyl-1-äthyl-cumaranon-2.



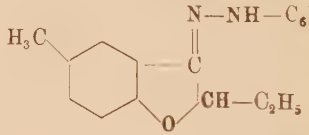
1,5 g 4-Methyl-1-äthylcumaranon-2 wurden in konc. alkoholischer Lösung mit 0,8 g p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in der Kälte einen Tag lang stehen gelassen. Nach einiger Zeit schied sich ein tief roter,

kristallinischer Niederschlag aus, der mit Methylalkohol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert wurde. Das Osazon bildet dunkelrote Kristallblättchen von metallischem Glanz. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich. In Natronlauge lößt es sich mit tief violettroter Farbe. F. P. 244°—249°.

0.1571 g Sbst.	0.4080 g CO_2	0.0920 g H_2O
$C_{13}H_{14}O_2$	Ber.: C=71.5	H=5.5
	Gef.: C=70.8	H=6.0

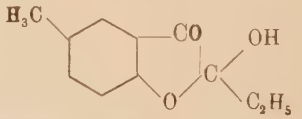
Kocht man die tief violettroten Nadeln längere Zeit mit Alkohol, so gehen sie zunächst in Lösung. Nach längerem Kochen fällt ein gelbroter Körper, der denselben Schmelzpunkt wie die violettroten Nadeln hat, und mit diesem gemischt keine Depression gibt. Denselben Körper erhält man beim Erhitzen der roten Nadeln auf etwa 150°—200°. Der Uebergang der roten Form in die gelbe beruht vielleicht auf einem Wasserverlust[1]).

Das normale p-Nitrophenylhydrazon



konnte auch dann nicht isoliert werden, als 1 Mol Cumaranon mit 1 Mol p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in der Kälte behandelt wurde. Es wurde beim Aufarbeiten nur Osazon gewonnen.

4-Methyl-1-äthyl-1-brom-cumaranon-2.



Zu 2 g 4-Methyl-1-äthylcumaranon in Schwefelkohlenstofflösung (5 ccm) ließ man langsam eine Lö-

1) Siehe den allgemeinen Teil.

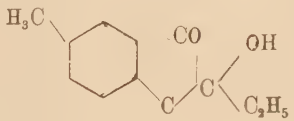
sung von 1.8 g Brom im gleichen Mittel (1 g in 5ccm Schwefelkohlenstoff) eintropfen. Ungefähr die Hälfte des Broms wurde schnell und ohne Bromwasserstoffentwicklung verschluckt, dann erfolgte die weitere Aufnahme langsamer, während sich gleichzeitig viel Bromwasserstoff abspaltete. Nachdem alles Brom zugetropft war, saugte man den Schwefelkohlenstoff im trockenen Luftstrom ab.

Das hinterbliebene schwere, gelbe Oel erstarrte beim Verreiben mit dem Glasstab schnell zu einem gelblichen Kristallbrei. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther wurde das Bromid in feinen seidenglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 44°—45° erhalten.

In nicht ganz reinem Zustande hat es einen eigentümlichen Geruch. In Petroläther, Benzin, Ligroïn ist es leicht, in Methyl- und Aethylalkohol sehr leicht löslich. Bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung wird der Körper zu einem kleinen Teil zersetzt, in dem wahrscheinlich Brom durch die Methoxy- bezw. Aethoxygruppe ersetzt wird.

0. 1658 g Sbst.: 0. 1222 g AgBr.
$C_{11}H_{11}O_2Br$ Ber.: Br=31.4 Gef.: Br=3.14

4-Methyl-1-äthyl-1-oxy-cumaranon-2.



a). Aus dem Bromid wird der Körper in guter Ausbeute erhalten, wenn man dasselbe in wäßrig-acetonischer Lösung unter Zugabe von Soda bis zur bleibenden Alkalinität am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion saugt man das Ace-

ton im trockenen Luftstrom ab. Das zurückbleibende Oel erstarrt sehr bald zu einem weißen Kristallbrei.

Aus Benzin kristallisiert der Oxykörper in feinen, glasglänzenden, durchsichtigen Nädelchen vom Schmelzpunkt 95°-96° aus. In den gewöhnlichen organischen Mitteln ist er leicht löslich. Von Alkali wird er mit charakteristisch gelber Farbe aufgenommen und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus.

0.1688 g Sbst.:	0.0932 g H_2O	0.4241 g CO_2
$C_{11}H_{12}O_3$	Ber.: C=68.7	H=6.2
	Gef.: C=68.5	H=6.2

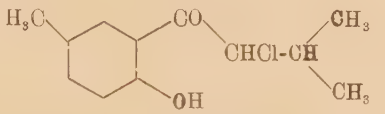
b). Aus dem Disemicarbazon des 1-Aethyl-4-methylcumaranons wird der Körper in guter Ausbeute erhalten, wenn man das Disemicarbazon in überschüssigem Alkali löst und zur heißen alkalischen Lösung verdünnte Salzsäure im Ueberschuß zusetzt. Aethert man die klare Lösung aus und läßt den Aether nach dem Trocknen freiwillig eindunsten, so hinterbleibt der Oxykörper in großen, wohlausgebildeten Kristallen.

Beispielsweise löste man 3,5 g Disemicarbazon in 15 ccm 2n-Natronlauge unter Erwärmen und übersäuerte die heiße Lösung mit viel verdünnter Salzsäure, wobei ein erst entstandener Niederschlag durch weiteren Zusatz von verdünnter Salzsäure unter Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. Die klare Lösung wurde gut ausgeäthert, mit Glaubersalz getrocknet, und der Aether über Nacht eingedunstet.

Es hinterblieben etwa 2 g schöner, großer Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 94°—96° schmolzen. Eine Schmelzpunktsprobe des Gemisches mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat ergab keine Depression; auch das sonstige Verhalten der Substanz, Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. stimmten mit dem Verhalten des Oxykörpers überein.

2. Reihe des Isopropylcumaranons.

o-[α-Chlorisovalero-]-p-kresol.



100 g α-Bromisovalerylbromid und 50 g p-Kresolmethyläther gelöst in 500 g trockenem Schwefelkohlenstoff werden unter kräftigem Umschütteln und Kühlen nach und nach mit 60 g fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Ist alles Aluminiumchlorid eingetragen, so wird auf dem Wasserbad am Rückflußkühler so lange zum gelinden Sieden erhitzt, bis kein Halogenwasserstoff mehr entweicht (5—6 Stunden).

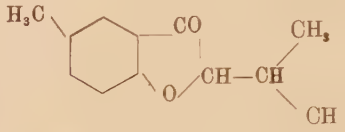
Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wird das in braunen Flocken abgeschiedene Reaktionsprodukt mit Eis und Salzsäure zersetzt, der ölige Rückstand in Aether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, und der Aether abdestilliert. Das hinterbleibende braune Produkt pflegt sehr bald zu erstarren. Nach dem Verreiben mit Methylalkohol ist der Körper für die weitere Verarbeitung genügend rein.

Einmaliges Umkristallisieren genügt fast immer, um den Körper auf konstanten Schmelzpunkt zu bringen. Er schmilzt bei 73°—74°.

0.1856 g Sbst:	0.1184 AgCl.
$C_{12}H_{15}O_2Cl$.	Ber. 15.7 Cl.
	Gef. 15.8 Cl.

Der Körper zeigt ähnliche Eigenschaften wie sein Homologes. Er kristallisiert aus Methylalkohol in derben, glasglänzenden, durchsichtigen, gelben Nadeln. Er reizt stark zu Tränen und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

4-Methyl-1-isopropyl-cumaranon-2.



35 g o-[α-Chlorisovalero-]-p-kresol wurden in konzentriert alkoholischer Lösung mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 70 g kristallisiertem Natriumacetat ungefähr $^1/_2$ Stunde lang bis zur Entfärbung gekocht. Dann dampfte man im Vakuum bis zur Hälfte des ursprünglichen Volumens ein, gab den Rückstand in viel Wasser, ätherte aus, trocknete mit entwäßertem Natriumsulfat und destillierte den Aether ab. Unter 24 mm Druck ging der Körper rein bei 154°—156° als schweres gelbes Oel über. An verschiedenen Präparaten wurden folgende Siedepunkte beobachtet: Kp_{18}=148°—149°; Kp_{16}=147°—148°; Kp_{12}=142°—143°.

In unterkühltem Zustand bildet das Cumaranon ein schwerflüssiges, gelbes Oel, das nur schwer zum Erstarren zu bringen ist. Bei längerem Stehen in der Kälte schießt das Cumaranon aus dem Schmelzfluß in großen, farblosen, durchsichtigen Kristallen an, denen noch geringe ölige Beimengungen anhaften, die durch Abstreichen auf Ton zu entfernen sind.

Aus wenig eiskaltem Petroläther umkristallisiert, schmilzt der Körper konstant bei 25°—26°. Er bildet lange, prismatische, glasglänzende Nadeln. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich.

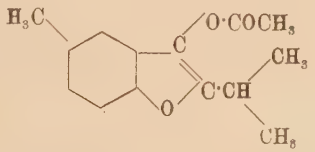
In Alkali geht er nur schwierig hinein. Versetzt man seine heiße, alkoholische Lösung mit Natronlauge, so fällt ein Teil aus, während ein Teil gelöst bleibt. Es handelt sich hierbei um Hydrolyse, denn nach dem

Absaugen und Umkristallisieren schmolz der ausgefallene Teil, wie auch der durch Neutralisation der alkalischen Lösung erhaltene bei 25°—26°.

0.1370 g Sbst.	0.0894 g H_2O	0.37892 g CO_2
$C_{12}H_{14}O_2$	Ber.: C=75.8	H=7.4
	Gef.: C=75.4	H=7.3

In konz. Schwefelsäure löst sich das Cumaranon mit grünstichig gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz. Beim Verdünnen fällt es unverändert aus. In alkalischer Lösung wird der Körper durch Wasserstoffsuperoxyd glatt zu p-Kresotinsäure oxydiert, die durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Färbung mit Eisenchlorid identifiziert wurde.

Acetylverbindung des 1-Isopropyl-4-methylcumaranons.

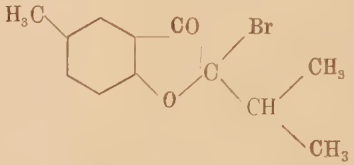


Die Acetylverbindung entsteht glatt und in guter Ausbeute, wenn man ein Aequivalent des Cumaranons mit 2—3 Aequivalentgewichten Acetylchlorid am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Halogenwasserstoffentwicklung zum Sieden erhitzt und dann im Vacuum rectifiziert.

Die Acetylverbindung bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von schwachem, eigenartigem Geruch. Kp_{13}=162°—163,5°.

0.1551 g Sbst.	0.4096 g CO_2	0.9890 g H_2O
$C_{14}H_{16}O_3$	Ber.: C=72.4	H=6.9
	Gef.: C=71.0	H=7.1

1-Brom-1-isopropyl-4-methyl-cumaranon.



10 g 1-Isopropylcumaranon wurden im selben Volum Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von $2^1/_2$ ccm Brom in 12 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt.

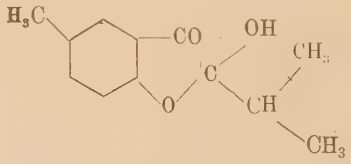
Die anfänglich farblose Lösung färbte sich zunächst grün und ging schließlich unter starker Bromwasserstoffentwickelung in orangegelb über. Die Farbänderung ist wohl darauf zurückzuführen, daß das ursprüngliche Additionsprodukt unter Bromwasserstoffabspaltung in das einfache Bromid übergeht.

Nach dem Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung wurde der Schwefelkohlenstoff im trockenen Luftstrom abgesaugt, worauf das hinterbliebene gelbe Oel zu einem fast farblosen Kristallbrei erstarrte.

Beim Umkristallisieren aus wenig eiskaltem Petroläther wurde das Bromid in feinen, seidigen Nädelchen erhalten, die bei 65,5°—66,5° konstant schmolzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist der Körper leicht löslich.

0,1368 g Sbst.: 0.0954 AgBr.
$C_{12}H_{13}O_2Br$. Ber.: Br=29.7 Gef.: Br=29.7

Methyl-4-isopropyl-1-oxy-1-cumaranon-2.



7 g des Bromids erhitzte man in wäßrig-aceto-

nischer Lösung zum Sieden und gab dazu allmählich 1 Aequivalent Soda. Nach beendeter Reaktion wurde das Aceton im Luftstrom abgesaugt. Das rückbleibende Oel erstarrte sehr bald zu einer gelblichen Masse, die aus Benzol umkristallisiert wurde.

Der Oxykörper bildet feine, weiße, verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 118°—119°. In Benzol ist er mäßig, in Methylalkohol leicht, in Petroläther nur schwierig löslich. Von Alkali wird er mit tief gelber Farbe aufgenommen, und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus.

0.1659 g Sbst.:	0.4276 g CO_2	0.1015 g H_2O
$C_{12}H_{14}O_3$	Ber.: C=69.9	H=6.8
	Gef.: C=70.3	H=6.8

Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon-2-

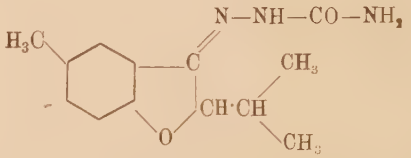
Die Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon verläuft anders, als in den bisher geschilderten Fällen.

10 g 1-Isopropyl--4-methyl-cumaranon wurden in der üblichen Weise mit 18 g Semicarbazidchlorhydrat und 22 g Natriumacetat so lange bei etwa 40°—50° stehen gelassen, bis keine Ausscheidung mehr stattfand. Bei den angegebenen Mengenverhältnissen war die Reaktion nach etwa 14 Tagen beendet.

Es hatten sich etwa 1—1½ g eines gelblichen, kristallinischen Körpers ausgeschieden, der in 2-n-Alkalilauge unlöslich war.

Beim Kochen mit Methylalkohol ging ein Teil in Lösung und wurde nach dem Absaugen aus der heißen, methylalkoholischen Lösung mit Wasser gefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus demselben Mittel wurden so etwa 0,4—0,5 g eines weißen, kristallinischen Körpers erhalten, der alkaliun-

löslich war, Stickstoff enthielt, und aller Wahrscheinlichkeit nach das normale Monosemicarbazon des Isopropylcumaranons war.



Auffallend war seine Neigung bei Versuchen ihn umzukristallisieren, amorph auszufallen. Eine Stickstoffbestimmung ergab etwas zu niedrige Werte, doch ist anzunehmen, daß der Körper in nicht ganz reinem Zustande vorlag. Seine geringe Menge, sowie die mangelnde Kristallisationsfähigkeit erschwerten seine Reinigung wesentlich.

Sein Schmelzpunkt lag bei 170°—171°. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln war das Semicarbazon schwer löslich. Von siedendem Alkali wurde es in geringem Maße angegriffen. In viel heißem Wasser war es etwas löslich. In Petroläther war der Körper unlöslich, mäßig löslich in heisem Methyl- und Aethylalkohol.

0.1623 g Sbst.: 24 ccm N (21°. 746 mm)
$C_{13}H_{16}O_2N_3$ Ber.: N=17.0 Gef.: 16.4

Der nicht in Methylalkohol lösliche Teil des ausgefallenen kristallinischen Körpers stellte sich nach dem Auskochen mit Methylalkohol als weißes, fein kristallinisches Pulver dar, das bei 249°—251° schmolz. Als man dieses mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach Thiele[1]) oxydierte, erhielt man ein orangefarbenes Pulver, das mit Azodicarbonamid identisch war. Mit Hydrazodikarbonamid gemischt wurde keine Schmelzpunktsdepression beobachtet. Demnach bestand

1) Thiele, A. 271. 129 (1911).

der größere Teil des ausgeschiedenen Kristallmehles aus Hydrazodikarbonamid.

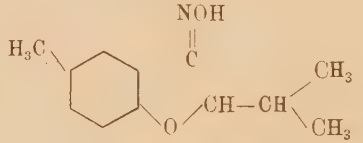
Aufarbeitung der Mutterlauge: Die Mutterlauge wurde mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Es gingen etwa 5—6 g eines hellen Oeles über, das man in Aether aufnahm. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers rektifizierte man den Rückstand im Vakuum und erhielt so ein hellgelbes Oel, das beim Impfen mit Isopropylcumaranon fest wurde und mit diesem keine Depression gab. Demnach bestand das übergegangene Oel aus unverändertem 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon.

Im Kolben hinterblieben braune Schmieren, die in 2n-Natronlauge aufgenommen und mit Kohlendioxyd wieder gefällt wurden. Die so erhaltenen braunen, amorphen Flocken kochte man in methylalkoholischer Lösung mit Tierkohle, filtrierte, und fällte mit Wasser aus. Durch vielfaches Umfällen aus Methylalkohol erhielt man so in geringer Menge ein lichtgraues, unscharf bei etwa 100° schmelzendes, stickstoffhaltiges, amorphes Pulver, das in Alkali mit tief gelber Farbe löslich war. Vielleicht hat in ihm eine Semicarbazidoverbindung vorgelegen. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln war die Substanz spielend leicht löslich.

Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf o-[α-Chlorisovalero-]-p-kresol. Ließ man auf die alkoholische Lösung des o-[α-Chlorisovalero-]-p-kresols zwei Aequivalentgewichte Semicarbazidchlorhydrat und zwei Aequivalente Natriumacetat in der üblichen Weise einwirken, so erhielt man nach etwa 8 bis 10-tägigem Stehen durch Ausfällen mit Wasser halogenfreie, stickstoffhaltige, amorphe Pulver, die nach mehrfachem Umfällen aus methylal-

koholischer Lösung ebenfalls bei etwa 100° schmolzen, mit dem oben erwähnten Pulver keine Depression gaben und sich in Alkali mit tief gelber Farbe lösten. In den gewöhnlichen Mitteln waren sie spielend leicht löslich.

Oxim des 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon-2.



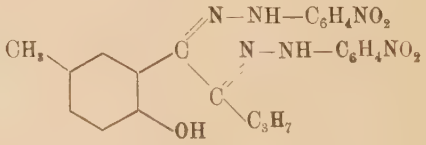
a). Eine konzentrierte alkoholische Lösung von 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon ließ man mit zwei Aequivalenten Hydroxylaminchlorhydrat und sechs Aequivalenten 10%-iger Lauge fünf Tage lang in gelinder Wärme stehen. Dann gab man in viel Wasser, extrahierte das überschüssige Cumaranon mit Aether, und fällte das gebildete Oxim mit Kohlendioxyd in der Kälte.

Aus Aethylalkohol kristallisiert es in feinen, glasglänzenden, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 142°—143°.

0.1845 g Sbst.: 11.1 ccm N (15°, 748 mm).
$C_{12}H_{15}O_2N$ Ber.: N=6.8 Gef.: N=6.9

b). Eine konzentrierte alkoholische Lösung von 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon-2 wurde mit einer alkoholischen Lösung von drei Aequivalenten Hydroxylaminchlorhydrat einige Tage in gelinder Wärme stehen gelassen. Das Oxim schied sich in feinen Nädelchen aus, die man absaugte und umkristallisierte.

Di-p-nitrophenylhydrazon des 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon-2.



Man ließ 2 g Isopropylcumaranon mit 2,8 g p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in konzentriert alkoholischer Lösung in der Wärme stehen. Nach einigen Tagen hatten sich etwa 0,6 g eines leuchtend roten Körpers ausgeschieden, der aus viel Methylalkohol umkristallisiert wurde. Er schmolz bei 253°—254°. Bei etwa 208° schlug die rote Farbe in ein intensives Gelb um. Denselben gelben Körper erhielt man auch, wenn man ein Aequivalent Isopropylcumaranon mit zwei Aequivalenten p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat am Rückflußkühler längere Zeit, etwa 24 Stunden lang, in alkoholischer Lösung kochte.

0.1992 g Sbst.: 30.8 ccm N (14°, 747 mm).
$C_{25}H_{24}O_5N_6$ Ber.: N=17.6 Gef.: N=17.7

Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon.

Man ließ 1 g des Oxykörpers in konz. alkoholischer Lösung mit einer konzentrierten wäßrig-alkoholischen Lösung von 1,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 2 g Natriumacetat bei 40°—50° stehen.

Nach etwa 8 Tagen zeigte sich die erste Ausscheidung, die nach vierzehntägigem Stehen nicht mehr zunahm.

Man saugte das ausgeschiedene Kristallmehl ab, wusch mit Alkohol und verrieb mit Alkali. In dieses ging nichts hinein. Durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und durch Ueberführung in Azodicarbonamid nach Thiele wurde die Identität des Kristallpulvers mit Hydrazodikarbonamid bewiesen.

Aus der Mutterlauge erhielt man durch Wasserdampfdestillation das Cumaranon unverändert zurück.

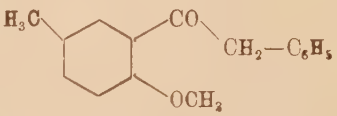
Kondensationsprodukt aus Benzol und Phenylchloracetylchlorid.

Man löste 2 g Phenylchloracetylchlorid in 2 g

Benzol und trug langsam unter guter Kühlung 1,7 g wasserfreies Aluminiumchlorid ein. Dann ließ man etwa 1 Stunde in der Kälte stehen bis die lebhafte Reaktion zu Ende gegangen war. Das Reaktionsprodukt zersetzte man mit Wasser und konzentrieter Salzsäure. Es schied sich ein gelbliches Oel ab, das beim Verreiben mit dem Glasstab bald erstarrte.

Man saugte ab, wusch mit Alkohol und kristallisierte aus Aceton um. Der Körper bildet feine, weiße, vielfach verwachsene Nädelchen, die bei 132°—133° schmelzen. In Petroläther und Benzol ist er schwer löslich, mäßig in Methyl- und Aethylalkohol.

1-Methoxy-4-methyl-desoxybenzoïn

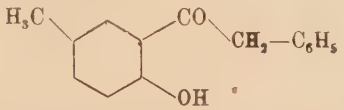


Man löste 10 g p-Kresolmethyläther und 12 g Phenylessigsäurechlorid in 25 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff. Hierzu gab man in kleinen Anteilen 12 g wasserfreies Aluminiumchlorid unter Kühlung und erwärmte schließlich auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Halogenwasserstoffentwicklung.

Dann destillierte man den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzte den festen Rückstand mit Eis und konzentrierter Salzsäure und nahm das ausgeschiedene Oel in Aether auf. Die ätherische Lösung wurde mit Alkali und Wasser durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbliebene Oel wurde im Vakuum rectifiziert.

Der Methyläther bildet ein helles, klares Oel, das unter 15 mm Druck bei 211°—211,5° siedet. Die Ausbeute ist gut.

1-Oxy-4-methyl-desoxybenzoïn.



Aus dem Methyläther erhielt man das 1-Oxy-4-methyl-desoxybenzoïn, wenn man diesen mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid am Steigrohr bei 120°—130° bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzte. Das Reaktionsprodukt zersetzte man in der üblichen Weise. Das freie Phenol schied sich als fester Körper aus.

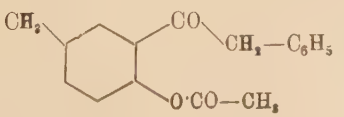
Zweckmäßig nimmt man diesen nochmals in Alkali auf, trennt von hinterbliebenen Schmieren ab, schüttelt die alkalische Lösung mit Aether durch, um geringe Trübungen zu entfernen, und säuert an.

Das ausgeschiedene feste Produkt kristallisiert man aus Methyl- oder Aethylalkohol unter Zusatz von Tierkohle um.

Will man sich größere Mengen des Phenols bereiten, so verfährt man am besten, wie bei der Darstellung des Methyläthers angegeben. Ist die Reaktion beendet, so destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab, setzt zum Rohprodukt die gleiche Menge Aluminiumchlorid und verfährt im Uebrigen wie oben angegeben.

Das 1-Oxy-4-methyl-desoxybenzoïn bildet lange, spießige, glänzende Nadeln. In Methyl- und Aethylalkohol ist es in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Es ist schwer löslich in Petroläther und Ligroïn. In Alkali löst es sich mit tief gelber Farbe.

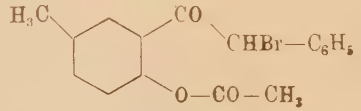
Acetylverbindung.



1 g des freien Oxydesoxybenzoïns erhitzte man am Steigrohr mit 1 g Acetylchlorid ($2^1/_2$ Mol) bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Dann gab man in verdünnte Sodalösung.

Die Acetylverbindung schied sich als feste Masse ab, die man absaugte und aus Aethylalkohol umkristallisierte. Sie bildet derbe, glasglänzende, durchsichtige Nadeln. In Petroläther ist sie schwer löslich, in Methyl- und Aethylalkohol löst sie sich in der Kälte mäßig, leicht in der Hitze.

1-Oxyacetyl-4-methyl-desylbromid.



Zur Darstellung des Bromids löste man 1,5 g der Acetylverbindung in 5 ccm Schwefelkohlenstoff und ließ hierzu 0,9 g Brom gelöst in 1 ccm desselben Mittels zutropfen.

Die Aufnahme des Broms geschieht nur langsam. Die Bromwasserstoffentwicklung beginnt erst, wenn etwa die Hälfte des Broms verbraucht ist. Am besten bromiert man in gelinder Wärme. (25°—30°)

Ist die Bromierung beendet, so kristallisiert das Bromid zum größten Teil in feinen, seidenglänzenden Nädelchen aus, wenn man die oben angegebenen Konzentrationen eingehalten hat. Den Rest des Bromids erhält man durch Eindunsten des Schwefelkohlenstoffs.

Zur Reinigung kristallisiert man das Bromid aus Benzol um. Es bildet feine, seidenglänzende, verfilzte Nädelchen, die bei 118°—119° schmelzen.

In Petroläther und Benzol ist das Bromid mäßig, in Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich. Es schmilzt bei 118°—119°.

0.1831 g Sbst.: 0.0978 g AgBr

$C_{17}H_{15}O_3Br$ Ber.: Ag=23.1 Gef.: 22.7

Verseifung des Bromids:

In eine heiß gesättigte Lösung des Bromids in Eisessig leitete man unter Erhitzen auf dem Wasserbad reinen Bromwasserstoff ein, bis eine herausgenommene, erkaltete Probe sich glatt in kaltem Alkali löste. Die Verseifung war nach 5—10 Minuten beendet.

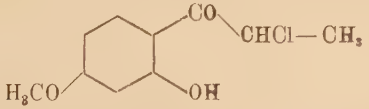
Man dunstete die Eisessiglösung im Vacuumexsikkator über Kalk ein und kristallisierte die verbliebenen Kristalle aus verdünntem Methylalkohol um.

Das freie Phenol bildet farblose, glasglänzende, durchsichtige Blättchen, die bei 104°—105° schmelzen. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sind sie leicht löslich.

B. Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten im Benzolkern.

1. Reihe des 5-Methoxy-1-methyl-cumaranon-2.

5-Methoxy-1-oxy-2-[α-chlorpropio-]-phenon.



15 g Resorcindimethyläther gelöst im selben Volum Schwefelkohlenstoff wurden unter Eiskühlung und Umschütteln bis zur fast völligen Lösung mit 15 g feingepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Dann ließ man bei Zimmertemperatur eine Lösung von 23 g α-Brompropionylbromid[1]) im gleichen Volum Schwefelkohlenstoff zutropfen und erhitzte schließlich auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden. Nach dem Aufhören der Halogenwasserstoff-

1) v. Auwers u. Bernhardi, B. 14, 2209 (1891).

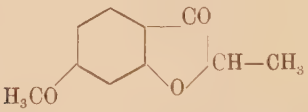
entwickelung wurde der Schwefelkohlenstoff abgegossen, und der feste, rotbraune Rückstand mit Eis und konzentrierter Salzsäure zersetzt.

Das Keton schied sich in festen, bräunlichen Brocken ab, die nach dem Verreiben mit Methylalkohol schon fast rein waren. Nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther war der Körper rein und schmolz konstant bei 84°—85°.

Das 5-Methoxy-1-oxy-2-[-α-chlorpropio-]-phenon bildet kurze, derbe, durchsichtige, gelbe Prismen von Glasglanz. In Methyl- und Aethylalkohol ist es leicht löslich, schwieriger in Petroläther und Benzin.

0.1430 g Sbst.: 0.0949 AgCl.
$C_{10}H_{11}O_3Cl$. Ber.: Cl=16.6 Gef.: Cl=16.4

1-Methyl-5-methoxy-cumaranon-2.



Das Cumaranon wurde in der üblichen Weise erhalten.

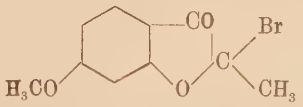
8 g 5-Methoxy-1-oxy-2-[α-chlorpropio-]-phenon wurden in konzentrierter alkoholischer Lösung mit der doppelten Gewichtsmenge kristallisierten Natriumacetats am Rückflußkühler bis zur Entfärbung gekocht. Dann destillierte man den überschüssigen Alkohol im Vakuum ab und gab den Rückstand in viel Wasser. Das ausgeschiedene gelbliche Oel erstarrte nach einigem Stehen zu einer weißen Kristallmasse, die abgesaugt und aus Methylalkohol umkristallisiert wurde. Ausbeute 5 g.

Das reine Cumaranon schmilzt konstant bei 60°—61°. Es bildet feine, seidenglänzende, durchsichtige Nadeln. In Petroläther ist es mäßig, in Me-

thyl- und Aethylalkohol leicht löslich.

I. 7.045 mg Sbst.: 17.40 mg CO_2 3.38 mg H_2O.
II. 5.910 mg Sbst.: 14.57 mg CO_2 3.03 mg H_2O.
$C_{10}H_{10}O_3$. Ber.: C=67.4. H=5.6
Gef.: C=67.4; 67,2. H=5.4; 5.7.

1-Brom-1-methyl-5-methoxy-cumaranon-2.



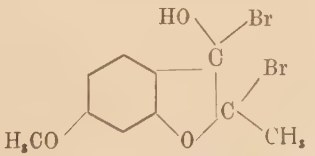
Zur Darstellung des Monobromderivates löste man 10 g des 1-Methyl-5-methoxy-cumaranons im doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff und ließ hierzu in der Kälte eine Lösung von 9 g Brom in 25 ccm Schwefelkohlenstoff langsam unter Umschwenken zutropfen.

Nach beendeter Reaktion saugte man den Schwefelkohlenstoff im trockenen Luftstrom ab, und digerierte das hinterbliebene stark rauchende Reaktionsprodukt so lange an der Luft, bis nur noch wenig Bromwasserstoff entwickelt wurde. Dann kristallisierte man aus Methylalkohol um.

Das reine Bromid schmilzt bei 74°—75°. Aus Methylalkohol kristallisiert es in farblosen, seidigen, vielfach durchwachsenen Nädelchen. In Petroläther ist es mäßig löslich, leicht in Methyl-und Aethylalkohol.

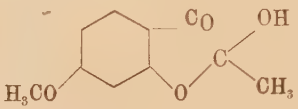
0.1820 g Sbst.: 0.1328 g AgBr.
$C_{20}H_9O_3Br$. Ber.: Br=31.1. Gef.: Br=31.1.

Als man bei einem Versuch das Cumaranon im gleichen Volum Schwefelkohlenstoff gelöst hatte, und die berechnete Menge Brom, verdünnt durch die gleiche Menge Schwefelkohlenstoff, zutropfen ließ, schied sich das primäre Additionsprodukt



in Form schön rosarot gefärbter Kristalle aus, die sich absaugen ließen und an der Luft stark rauchten. Bei längerem Stehen an der Luft zerflossen sie allmählich und erstarrten dann wieder zum normalen Bromid.

5-Methoxy-1-methyl-1-oxy-cumaranon-2.



a.) Aus dem Bromid: Zu einer siedenden wässerig-acetonischen Lösung von 5-Methoxy-1-methyl-1-brom-cumaranon gab man nach und nach so lange Soda hinzu, bis die Lösung eben alkalisch blieb. Dann saugte man das Aceton im trockenen Luftstrom ab und kristallisierte die ausgeschiedenen Kristalle aus Benzol um.

Der Oxykörper bildet glasglänzende Prismen, die bei 114°—115° schmelzen. In den gewöhnlichen Mitteln ist er leicht löslich. Von Alkali wird er mit gelber Farbe aufgenommen und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus.

0.1622 g Sbst.:	0.0808 g H_2O ;	0.3962 g CO_2.
$C_{10}H_{10}O_4$.	Ber.: C=67.1.	H=5.2.
	Gef.: C=66.6.	H=5.6.

b) Aus dem Disemicarbazon. Aus dem Disemicarbazon erhielt man den Oxykörper, als man dieses in warmer, überschüssiger 2n-Natronlauge löste und mit verdünnter Salzsäure übersättigte.

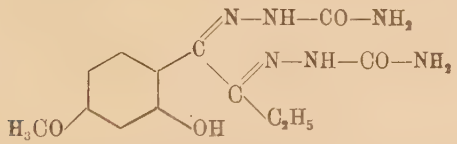
Die klare Lösung wurde ausgeäthert, und der Aether nach dem Trocknen eingedunstet. Den festen Rückstand kristallisierte man aus Benzol um. Es wurden so Prismen vom Schmelzpunkt 114°—115° erhalten. Eine Mischprobe mit dem auf anderem Wege gewonnenen Oxykörper ergab keine Depression.

Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf 5-Methoxy-1-methyl-cumaranon.

5 g des Cumaranons wurden in konzentriert alkoholischer Lösung mit einer konzentrierten Lösung von 8.5 g Semicarbazidchlorhydrat und 10.4 g Natriumacetat in der üblichen Weise bei gelinder Wärme stehen gelassen.

Nach einigen Tagen hatte sich ein dicker Kristallbrei ausgeschieden, den man absaugte, mit Wasser und Alkohol wusch, und dann mit Alkali digerierte. Dasselbe Verfahren wurde wiederholt, bis nichts mehr in Alkali hineinging.

Das alkalische Filtrat neutralisierte man mit verdünnter Salzsäure. Der aus dem Disemicarbazon

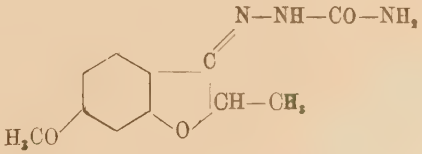


bestehende, weiße Niederschlag wurde mit Alkohol verrieben und aus viel heißem Methylalkohol umkristallisiert.

Das Disemicarbazon schmilzt bei 235°—236°. Es bildet lange, glasglänzende, durchsichtige Nadeln. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

0.1076 g Sbst.: 24 ccm N (12° 744 mm).
$C_{12}H_{16}O_4N_6$. Ber.: N=27.2. Gef.: N=26.6.

Der in Alkali unlösliche Teil stellte das Monosemicarbazon dar.



Man wusch zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol, und kristallisierte schließlich aus Methylalkohol um.

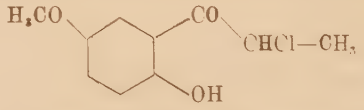
Das reine Monosemicarbazon kristallisiert in derben, glasglänzenden Nadeln. In den gewöhnlichen Mitteln ist es mäßig löslich, schwer löslich in Petroläther und Ligroïn. Es schmilzt bei 194°—195°.

0.4946 g Sbst.: 77.6 ccm N (18°,748 mm)

$C_{11}H_{13}O_3N_3$. Ber.: N=17.9. Gef.: 18.0.

2). Reihe des 4-Methoxy-1-methylcumaranon-2.

4-Methoxy-1-oxy-2-[α-chlorpropio-]-phenon.



Eine allgemein gültige Vorschrift für die Darstellung dieses Körpers läßt sich nicht geben, da der Verlauf der Reaktion sehr von Zufälligkeiten bei der Ausführung der Versuche, und wohl auch von der Güte des angewandten Aluminiumchlorids abhängig ist. In der Regel erhält man Oele, die sehr schwer zum Erstarren zu bringen sind und aus einem Gemenge von Mono- und Dimethyläther bestehen.

Man behandelt sie am besten mit Wasserdampf und rektifiziert das mit diesem übergegangene und getrocknete Oel im Vakuum.

Das so gewonnene unter 13 mm Druck bei 181°—183° übergehende Produkt erstarrt nach dem Animpfen bei längerem Stehen in Eis-Kochsalz-Kältemischung und kann dann weiter gereinigt werden.

Eine leidliche Ausbeute wurde nach folgender Arbeitsweise erhalten:

Zu 15 g Hydrochinondimethyläther gelöst in der sechsfachen Menge Schwefelkohlenstoff trägt man

unter Kühlung 16 g frisches, wasserfreies Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen ein und schwenkt so lange um, bis der größte Teil desselben gelöst ist. Hierzu läßt man bei Zimmertemperatur 26 g α-Brompropionylbromid, gelöst im selben Volum Schwefelkohlenstoff, zutropfen und erhält dann das Ganze am Rückflußkühler bis zum völligen Aufhören der Halogenwasserstoffentwicklung in mäßigem Sieden. (10—15 Stunden).

Nach beendeter Reaktion gießt man den Schwefelkohlenstoff ab und zersetzt in der üblichen Weise mit Eis und konzentrierter Salzsäure. Das ölige Zersetzungsprodukt wird durch Wasserdampfdestillation von geringen, schmierigen Beimengungen befreit, in Aether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Aether abdestilliert, und das hinterbliebene gelbe Oel in Eis-Kochsalz-Kältemischung zum Erstarren gebracht.

Aus eisgekühltem, niedrig siedendem Petroläther wird das Kondensationsprodukt in langen, tief gelben, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 46°—47° schmelzen.

Das Keton reizt stark zu Tränen. In Alkali ist es mit tief gelber Farbe löslich; es fällt aber bei längerem Stehen nichts wieder aus.

Im Vakuum geht das 4-Methoxy-1-oxy-2-[α-chlorpropio]-phenon unter 13 mm Druck bei 180°—183° über.

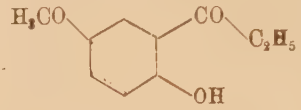
0.1316 g Sbst.: 0.0882 g AgCl.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$. Ber.: Cl=16.4. Gef.: Cl=16.6.

Als bei einem Versuch nur das Sonnenlicht zur Einwirkung kam, bestand das Reaktionsprodukt nach zwei Tagen ebenfalls aus einem Gemenge von Mono- und Dimethyläther. Durch nochmaliges Digerieren des in der vierfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelösten Oeles mit der doppelten Gewichtsmenge Aluminiumchlorids bei mäßiger Wärme konnte nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis und Salzsäure und Animpfen des so erhaltenen Oeles reiner Mono-

methyläther vom Schmelzpunkt 46°—47° erhalten werden.

1-Oxy-4-methoxy-2-propiophenon.



Da infolge des von den oben beschriebenen Chlorketonen abweichenden Verhaltens des 4-Methoxy-1-oxy-2-[α-chlorpropio-]-phenons gegen Alkali Zweifel bestanden, ob tatsächlich ein Methyläther vorlag, und nicht etwa der freie Dioxykörper, der durch die verseifende Wirkung des Aluminiumchlorids hätte entstehen können, wurde die Verbindung mit Eisessig und Zinkstaub reduziert.

Nach dem Eingießen in angesäuertes Wasser schied sich das 4-Methoxy-1-oxy-2-propiophenon in gelblichen Flocken aus.

Aus Petroläther kristallisierte der Körper in langen glasglänzenden, durchsichtigen, vielfach durchwachsenen Nadeln aus. In Methyl- und Aethylalkohol ist er leicht, in Petroläther und Ligroïn mäßig löslich. Im Vakuum geht er unzersetzt unter 19 mm Druck bei 158°—160° über. Er schmilzt bei 47°—49°.

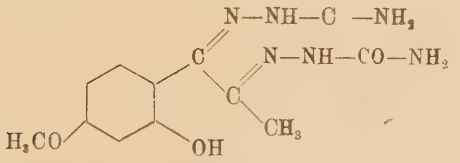
0.1639 g Sbst.:	0.3998 g CO_2,	0.1011 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$.	Ber.: C=66.6.	H=6.7.
	Gef.: C=66.5.	H=6.9.

Einwirkung von Natriumacetat auf das 4-Methoxy-1-oxy-2-[α-chlorpropio-]phenon.

20 g 4-Methoxy-1-oxy-2-[α-chlorpropio-]-phenon kochte man in konzentrierter alkoholischer Lösung am Rückflußkühler etwa $^1/_2$ Stunde lang bis zur Entfärbung mit 40 g kristallisiertem Natriumacetat.

Dann dampfte man im Vakuum bis zur Hälfte des ursprünglichen Volumens ein, gab in Wasser und nahm das ausgeschiedene Oel in Äther auf. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destillierte man den Aether ab. Man erhielt ein orangefarbenes, halogenfreies Oel, dessen Verhalten im allgemeinen Teil geschildert ist.

Disemicarbazon aus 4-Methoxy-1-methyl-cumaranon.



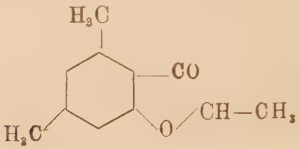
Das Semicarbazon fiel in reichlichen Mengen aus als sowohl der alkalilösliche Teil des oben beschriebenen Oeles, wie auch der alkaliunlösliche Teil mit zwei Aequivalenten Semicarbazid in der üblichen Weise behandelt wurde. Die Ausscheidung des Disemicarbazones begann schon nach wenigen Stunden und war nach 12 bis 24-stündigem Stehen beendet. Weder in dem einen, noch in dem anderen Teil konnte ein Monosemicarbazon nachgewiesen werden.

Das Disemicarbazon kristallisiert aus Eisessig in langen, glasglänzenden Nadeln, die bei 207°—208° konstant schmelzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze schwer löslich. In Alkali löst es sich mit schwach gelber Farbe. Mäßig löslich ist es in heißem Eisessig und in heißem absoluten Alkohol.

0.1670 g Sbst.: 37.2 ccm N (764 mm; 20°)
$C_{13}H_{16}O_4C_6$. Ber.: B=27.7. Cef.: N=26.6.

Reihe des 1-3-5-Trimethylcumaranons.

1-3-5-$_1$Trimethylcumaranon-2.



Das 1-3-5-Trimethylcumaranon-2 entsteht zum größten Teil sofort bei der Friedel-Craftschen Synthese.

25 g s-m-Xylenolmethyläther gelöst im gleichen Volum Schwefelkohlenstoff wurden in Kältemischung unter Umschwenken nach und nach bis zur fast völligen Lösung mit 25 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt.

Hierzu gab man unter guter Kühlung und Umschwenken 40 g α-Brompropionylbromid, die mit demselben Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt waren. Zum Schluß erhitzte man das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zuerst gelinde, später stärker zum Sieden, bis keine Halogenwasserstoffentwickelung mehr stattfand.

Nach etwa 3—4 Stunden war die Reaktion beendet. Der Schwefelkohlenstoff wurde abdestilliert, und der rotbraune Rückstand mit Eis und konzentrier Salzsäure zersetzt. Das hinterbliebene gelbe Oel nahm man in Aether auf, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte den Aether ab.

Das so erhaltene Oel bestand, wie eine Titration ergab, zu 60%—70% aus Cumaranon. Zur vollständigen Ueberführung in dasselbe löste man die Substanz in Alkohol, gab zur siedenden alkoholischen Lösung 2n-Alkali bis zur bleibenden Alkalinität und destillierte dann mit Wasserdampf. Im Kolben hinterblieb eine geringe Menge einer festen Substanz, die

alkalilöslich war und vermutlich die p-Verbindung darstellte. Näher untersucht wurde sie nicht.

Das Cumaranon ging als wasserhelles Oel über, das nach dem Aufnehmen in Aether und Trocknen mit Natriumsulfat, unter 14 mm Druck bei 145.5°—148° überging.

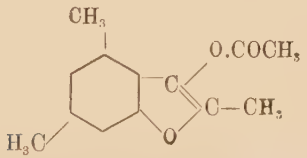
Das so erhaltene Cumaranon wurde noch durch geringe Mengen eines alkaliunlöslichen Oeles, das mit Semicarbazid und p-Nitrophenylhydrazin nicht reagierte, flüssig erhalten.

Vollkommen rein gewann man das 1-3-5-Trimethylcumaranon durch Verseifung seiner Acetylverbindung. Ueber diese gereinigt siedet es unter 14 mm Druck bei 142.5°—143°. Frisch destilliert bildet es ein wasserhelles Oel, das bald zu großen, durchsichtigen Kristallen erstarrt.

Nach dem Abpressen auf Filtrierpapier und Verreiben mit eiskaltem Petroläther schmilzt die Verbindung bei 25°—27°. In den gewöhnlichen organischen Mitteln ist sie sehr leicht löslich. In Alkali ist sie auch bei längerem Erhitzen vollkommen unlöslich.

0.0877 g Sbst.:	0.2410 g CO_2.	0.0559 g H_2O.
$C_{11}H_{12}O_2$.	Ber.: C=75.0.	H=6.8.
	Gef.: C=75.0.	H=7.1.

Acetylverbindung des 1-3-5-Trimethylcumaranons.



Die Acetylverbindung wird leicht bei längerem Erhitzen von 1 Mol 1-3-5-Trimethylcumaranon mit

2—3 Molen Acetylchlorid am Steigrohr erhalten. Nach beendeter Reaktion rektifiziert man das erhaltene Oel im Vakuum.

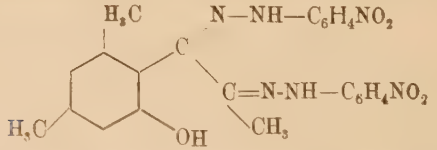
Die Acetylverbindung geht als farbloses, stark lichtbrechendes Oel von schwachem, eigenartigem Geruch unter 14 mm Druck bei 163.5°—164° über. Bei längerem Stehen in der Kälte schießt die Verbindung daraus in langen, glasglänzenden, durchsichtigen Nadeln an. Sie läßt sich aus Petroläther umkristallisieren und schmilzt rein bei 60°—61°.

In den gewöhnlichen Mitteln ist sie leicht löslich. Die Bildung der Acetylverbindung erfolgt nicht so leicht, wie die der früher beschriebenen Verbindungen. Auch die Verseifung erfolgt erst bei längerem Kochen mit 2n-Alkali in alkoholisch-wässriger Lösung, während die früher beschriebenen Acetylverbindungen beim Zusammenbringen mit Alkali fast augenblicklich verseift werden. Beide Erscheinungen sind wohl auf sterische Hinderung, bedingt durch die o-ständige Methylgruppe zurückzuführen.

p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat spaltet die Acetylgruppen ab unter Bildung des Osazons des 1-3-5-Trimethylcumaranons.

0.0919 g Sbst.: 0.2409 g CO_2; 0.0566 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber.: C=71.5. H=6.5.
Gef.: C=71.5. H=6.9.

Osazon des 1-3-5-Trimethylcumaranons.



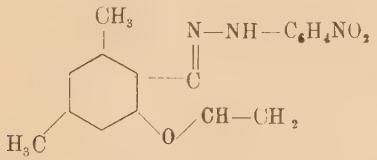
0.5 g 1-3-5-Trimethylcumaranon wurden in konzentriert alkoholischer Lösung mit 1.1 g p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat am Rückflußkühler gekocht, bis die

Menge des nach 1—1½ Stunden beginnenden roten Niederschlages nicht mehr zunahm. Dann wurde abgesaugt und mit Alkohol ausgekocht. Die so erhaltenen Kristalle waren rein und schmolzen bei 280° unter Zersetzung.

Das Di-p-nitrophenylhydrazon des 1-3-5-Trimethylcumaranons kristallisiert in tief roten Nädelchen mit metallischem, bläulich violett schimmerndem Oberflächenglanz. In Alkali ist es mit tief violettroter Farbe löslich. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich.

0.0902 g Sbst.: 15.1 ccm N (21°; 747 mm).
$C_{23}H_{22}O_5N_6$. Ber.: N=18.2. Gef.: N=18.6.

p-Nitrophenylhydrazon des 1-3-5-Trimethylcumaranons.



1 g 1-3-5-Trimethylcumaranon wurden in der üblichen Weise mit 1.1 g p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat behandelt.

Das p-Nitrophenylhydrazon bildet tiefrote Nädelchen und Blättchen, die man aus Aethylalkohol oder Benzol umkristallisieren kann.

Sie schmelzen bei 211° unter vorherigem Erweichen.

In Methyl- und Aethylalkohol sind sie mäßig löslich; in Petroläther und Ligroïn so gut wie unlöslich.

0.0930 g Sbst.: 11.0 ccm N (17° 747; mm).
$C_{17}H_{17}O_3N_3$. Ber.: N=13.5. Gef.: N=13.4.

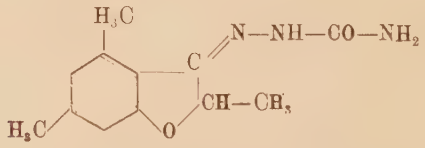
Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf 1-3-5-Trimethylcumaranon.

Als 1 Mol Cumaranon in der üblichen Weise mit 3 Aequivalenten Semicarbazidchlorhydrat und 3 Aequivalenten Natriumacetat in gelinder Wärme stehen gelassen wurde, begann nach etwa 5 Tagen die Ausscheidung eines feinen Kristallmehles, die nach zwölftägigem Stehen nicht mehr zunahm.

Der gelbliche, kristallinische Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen, mit Alkohol angefeuchtet und mit 2n-Natronlauge digeriert.

Dann saugte man ab und neutralisierte die alkalische Lösung mit verdünnter Mineralsäure. Es fiel nichts aus, auch durch Ausäthern der klaren Lösung konnte nichts gewonnen werden. Eine Bildung von Disemicarbazon hatte also nicht stattgefunden.

Den alkaliunlöslichen Teil kristallisierte man aus Eisessig um. Er stellte das Monosemicarbazon des 1-3-5-Trimethylcumaranons dar.

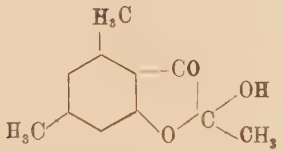


Das Monosemicarbazon bildet lange, seidenglänzende Nadeln, die bei 232° unter vorherigem Erweichen schmelzen. In den gewöhnlichen organischen Mitteln ist es schwer löslich,

0.1490 g Sbst.: 2.38 ccm N (18° 749 mm).
$C_{12}H_{15}O_2N_3$. Ber.: N=18.0. Gef.: N=18.1.

Die Menge des so gewonnenen Monosemicarbazons war gering. Aus der Mutterlauge wurde durch Wasserdampfdestillation die Hauptmenge des Cumaranons unverändert zurückerhalten.

1-Oxy-1-3-5-trimethylcumaranon-2.



Das 1-Oxy-1-3-5-Trimethylcumaranon wurde in der üblichen Weise über das Bromid gewonnen.

Man löste 2½ g des Cumaranons im selben Volumen Schwefelkohlenstoff und ließ zu dieser Lösung unter Umschwenken 1.8 g Brom in 2 ccm desselben Mittels gelöst langsam zutropfen.

Nach beendeter Reaktion saugte man den Schwefelkohlenstoff im trockenen Luftstrom ab und nahm das ausgeschiedene, orangenfarbene, ölige Bromid in Aceton auf. Zur siedenden Lösung gab man tropfenweise Sodalösung bis zur bleibenden Alkalinität, saugte das Aceton im Luftstrom ab und gab in eiskaltes Wasser.

Das Reaktionsprodukt erstarrte sehr bald und konnte aus Petroläther umkristallisiert werden. Es bildet feine, glasglänzende, durchsichtige Nädelchen, die bei 115°—117° schmelzen und noch etwas kernbromiertes Produkt enthalten, das durch Umkristallisieren nicht zu entfernen ist. In Petroläther und Benzol ist der Oxykörper mäßig löslich, leicht löst er sich in Methyl- und Aethylalkohol.

Die Lösung in Natronlauge ist weniger stark gelb gefärbt, als die der anderen Oxykörper.

Einwirkung von Semicarbazid auf das 1-Oxy-1-3-5-trimethylcumaranon.

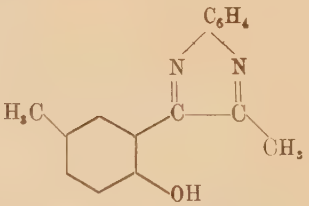
Man ließ eine konzentrierte alkoholische Lösung von 1 g 1-Oxy-1-3-5-trimethylcumaranon, 1.6 g Semicarbazidchlorhydrat und 2.1 g Natriumacetat bis zum

Aufhören der Reaktion bei 30°—40° stehen.

Nach etwa dreitägigem Stehen begann die Ausscheidung eines feinen, gelblichen Kristallmehls, die nach vierzehntägigem Stehen beendet war. Man saugte den Niederschlag ab und digerierte mit 2n-Alkali. Beim Ansäuern des alkalischen Filtrats fiel nichts aus. Das Kristallmehl selbst war in viel heißem Wasser löslich und kristallisierte daraus in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 250°—251°. Der Mischschmelzpunkt mit Hydrazodikarbonamid zeigte keine Depression. Außerdem wurde die Identität mit diesem durch Ueberführung in Azodikarbonamid bewiesen.

Aus der Mutterlauge wurde unveränderter Oxykörper zurückerhalten.

Chinoxalinderivat des 1-4-Dimethyl-1-oxy-cumaranon-2.



1 g 1-4-Dimethyl-1-oxy-cumaranon-2[1]) wurde in eisessigsaurer Lösung mit 1.2 g o-Phenylendiamin etwa 5—10 Minuten unter Rückfluß gekocht.

Beim Erkalten schied sich das Kondensationsprodukt in großen, derben, prismatischen Kristallen aus, die man aus Eisessig umkristallisierte.

Das Chinoxalinderivat bildet durchsichtige, glasglänzende, farblose, derbe Nadeln, die konstant bei 192°—193° schmelzen.

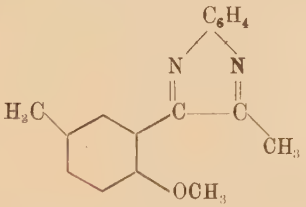
0.1920 g Sbst.: 19.1 ccm N (17°; 767 mm).
$C_{16}H_{14}ON_2$. Ber.: N=11.2. Gef.: N=11.6

1) v. Auwers, B. 47, 3411 (1914).

In Alkali ist der Körper mit tief gelber Farbe löslich. In Methylalkohol ist er mäßig löslich und kristallisiert daraus in feinen Nadeln.

Benzol löst mit gelber Farbe, ebenso Salzsäure und Schwefelsäure, aus denen er beim Verdünnen wieder unverändert ausfällt.

Methyläther des Chinoxalinderivates.



1. Man löste das Chinoxalinderivat des 1-4-Dimethylcumaranons in Alkali und methylierte in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat.

Die Methylierung verläuft glatt und liefert gute Ausbeuten. Der ausgeschiedene Methyläther wird abgesaugt und durch Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt, aus dem er in feinen, seidenglänzenden, verfilzten Nädelchen herauskommt.

In den gewöhnlichen, organischen Mitteln ist er leicht löslich. Konzentrierte Mineralsäuren lösen den Methyläther mit gelber Farbe, beim Verdünnen fällt er unveränderr aus. Er schmilzt bei 94°—95°.

0.1649 g Sbst.: 15.4 ccm N (17° 766 mm).
$C_{17}H_{16}O_2N$. Ber.: N=10.6. Gef.: N=10.9.

2. Aus dem Methyläther des Methyl-p-kresyl-diketons.[1])

1 g Methyläther des Methyl-p-kresyl-diketons wurden mit 1.1 g o-Phenylendiamin in eisessigsaurer Lösung am Rückflußkühler 5—10 Minuten lang ge-

1) v. Auwers, B. 47, 3319 (1914).

kocht. Dann fällte man mit Wasser aus und kristallisierte aus verdünntem Methylalkohol um.

Der so erhaltene Körper schmolz konstant bei 94°—95°. Kristallform und Löslichkeitsverhältnisse stimmten mit dem auf anderem Wege hergestelltem Präparat überein. Beide gemischt gaben keine Schmelzpunktdepression.

Einwirkung von o-Phenylendiamin auf o-[α-Chlorpropionyl-]p-kresol[1]).

Man kochte 0,5 g des Chlorketons mit 0,5 g o-Phenylendiamin am Rückflußkühler in konzentrierter Eisessiglösung.

Nach 10 Minuten unterbrach man die Reaktion und spritzte eine Probe mit Wasser aus. Das ausgeschiedene Oel erstarrte beim Verreiben mit dem Glasstab, löste sich in Alkali mit gelber Farbe und erwies sich nach dem Umkristallisieren als unverändertes Chlorketon. Man erhitzte darauf noch zwei Stunden lang und dunstete dann den Eisessig im Vacuum ab. Es hinterblieb ein gelbliches Oel, das in Alkali zum größten Teil löslich war. Beim Ansäuren der alkalischen Lösung fiel es ölig aus und war nicht zum Erstarren zu bringen. Ein Chinoxalin konnte nicht aufgefunden werden.

Eiwirkung von o-Phenylendiamin auf 1.4-Dimethylcumaranon.

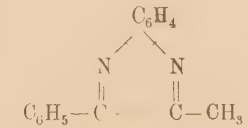
1). Man kochte 1 g 1.4-Dimethylcumaranon in eisessigsaurer Lösung mit 1.3 g o-Phenylendiamin am Steigrohr. Nach zweistündigem Erhitzen hatte noch keine Einwirkung stattgefunden, denn als man eine Probe mit Wasser ausspritzte, erhielt man ein bald erstarrendes Oel, das sich nach Schmelzpunkt, Misch-

1) v. Auwers, B. 47, 3367 (1914).

schmelzpunkt und Geruch als Cumaranon erwies.

2). 0,5 g 1.4-Dimethylcumaranon wurden mit 0.6 g o-Phenylendiamin innig vermengt und im Schwefelsäurebad eine Stunde lang auf 120°—130° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und in Wasser gegeben. Das erstarrte Reaktionsprodukt erwies sich nach dem Umkristallisieren als unverändertes Cumaranon. Daneben fand sich in geringer Menge ein in Alkali mit gelber Farbe lösliches Oel, das nicht zum Erstarren zu bringen war.

Chinoxalin des Acetylbenzoyls.



Man löste 1 g Acetylbenzoyl in möglichst wenig Eisessig und gab hierzu eine konzentrierte Lösung von o-Phenylendiamin, die man durch Behandeln von 2.4 g o-Phenylendiaminhydrochlorid und 1.8 g kristallisiertem Natriumacetat in Eisessiglösung erhalten hatte.

Nach kurzem Aufkochen ließ man erkalten. Das Chinoxalin schied sich zum Teil in feinen, weißen, verfilzten Nädelchen aus. Der Rest wurde durch Ausspritzen der Mutterlauge mit Wasser gewonnen. Durch Umkristallisieren aus Eisessig oder Methylalkohol erhält man das Chinoxalin rein. Es schmilzt bei 56°—57°.

In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit schöner gelber Farbe löslich und fällt beim Verdünnen wieder unverändert aus.

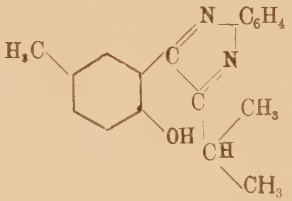
In Petroläther ist es mäßig löslich, leicht in Methyl- und Aethylalkohol.

0.1885 g Sbst.: 20.4 ccm N (17°, 756 mm)
$C_{15}H_{12}N_2$ Ber.: N=12.7. Gef.: N=12.4.

Einwirkung von o-Phenylendiamin auf α-Brompropiophenon.

Man kochte 2 g α-Brompropiophenon in eisessigsaurer Lösung mit einer Auflösung von 3.4 g o-Phenylendiaminchlorhydrat und 2.5 g Natriumacetat in Eisessig 1—2 Stunden am Rückflußkühler. Beim Erkalten schied sich eine äußerst geringe Menge einer in feinen Nadeln kristallisierenden Substanz aus. Die Menge war jedoch so gering daß sie zu irgend einer Identifizierung nicht ausreichte. Beim Eindunsten der Mutterlauge erhielt man ein öliges Reaktionsprodukt, das in der Kälte nicht erstarrte. Ein Chinoxalin konnte nicht aufgefunden werden.

Chinoxalin des Isopropyl-p-kresyl-diketons.



Man kochte 0.5 g 1-Oxy-1-isopropyl-4-methylcumaranon in eisessigsaurer Lösung mit 0.9 g o-Phenylendiamin am Rückfußkühler. Nach etwa zweistündigem Kochen war die Reaktion beendet.

Man gab in Wasser, saugte den ausgeschiedenen festen Niederschlag ab und kristallisierte aus Benzol um.

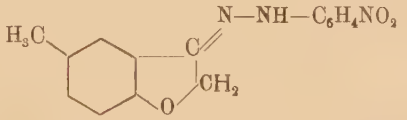
Das Chinoxalin kristallisiert in feinen, durchsichtigen Nädelchen. In konzentrierten Mineralsäuren ist es mit gelber Farbe löslich und fällt beim Verdünnen unverändert aus. Alkalien nehmen es ebenfalls mit gelber Farbe auf.

In Benzol und Petroläther ist es mäßig löslich, leicht in Methyl- und Aethylalkohol. Das Chinoxalin

schmilzt bei 161°—162°.

0.1311 g Sbst.: 11.2 ccm (16°, 756 mm).
$C_{18}H_{18}NO_2$ Ber.: N 10.1. Gef.: N 9.9.

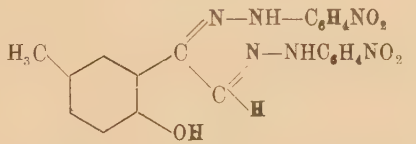
p-Nitrophenylhydrazon des 4-Methyl-cumaranon-2.



0.5 g Methylcumaranon[1]). wurden in der Kälte ungefähr 1 Stunde lang in konzentriert alkoholischer Lösung mit 0.7 g p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat digeriert. Dann saugte man den abgeschiedenen, hellroten Niederschlag ab, und kochte ihn längere Zeit mit Alkohol aus. Nach dem Filtrieren der heißen Lösung, ließ man das Filtrat erkalten. Aus demselben schied sich das Hydrazon in roten Kristallblättchen von metallischem, grünlichem Oberflächenglanz aus. Nach ein bis zweimaligem Umkristallisieren aus Aethylalkohol war der Körper rein und schmolz bei 203°—204°

0.1560 g Sbst.: 20.2 N (24°. 751 mm) ccm
$C_{15}H_{13}O_3N_3$ Ber.:N=14.8. Gef.: N=14.7.

Di-p-nitrophenylhydrazon des 4-Methyl cumaranon-2.



0.5 g 4-Methylcumaranon wurden auf dem gelinde siedenden Wasserbad in konzentriert alkoholischer Lösung mit 1.4 g p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat einen Tag lang digeriert.

1) v. Auwers. B. 45, 990 (1912).

Man saugte den tief dunkelrot gefärbten Niederschlag ab und kochte mit Alkohol aus. Das ungelöst gebliebene Biderivat wurde aus Aceton umkristallisiert.

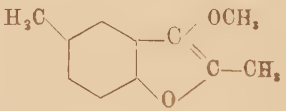
Das Di-p-Nitrophenylhydrazon bildet violettrote metallisch glänzende Blättchen, die bei 280° unter Zersetzung schmelzen. In den gewöhnlichen organischen Mitteln ist der Körper in der Kälte unlöslich, in der Hitze nur schwer löslich. In Alkalien löst er sich mit tief violettroter Farbe.

0.1257 g Sbst.: 19.9 ccm N (23^0, 749 mm)
$C_{22}H_{20}O_5N_6$ Ber.: 18.8. Gef.: N=18.0.

Aus der Mutterlauge konnte man durch Ausspritzen mit Wasser noch Monohydrazon gewinnen. Bei Anwendung von 3 Aequivalenten p-Nitrophenylhydrazin auf 1 Aequivalent Cumaranon erhielt man ausschließlich Biderivat.

III. **Einwirkung von Alkali auf o-Oxychlorketone.**

O-Methyläther des 1.4-Dimethylcumaranons



1). aus o-[α-Chlorpropio-]-p-kresol:

20 g o-[α-Chlorpropio-]p-kresol digerierte man kurze Zeit mit überschüssiger 2-n-Natronlauge. Der größte Teil des Chlorketons ging dabei mit goldgelber Farbe in Lösung. Nachdem die auftretende schwache Erwärmung nachgelassen hatte, filtrierte man von zurückgebliebenem Cumaranon (etwa 1 g) ab, schüttelte die alkalische Lösung zur Entfernung einer geringen Trübung einmal mit Aether durch, und schüttelte dann die klare alkalische Lösung unter Zugabe von Dimethyl-

sulfat in kleinen Anteilen, bis alles alkalilösliche methyliert war.

Den ausgeschiedenen Methyläther nahm man in Aether auf, trocknete mit Chlorcalcium und rektifizierte nach dem Abdestillieren des Aethers im Vakuum. Durch mehrfach wiederholte fractionierte Destillation wurden etwa 10—11 g O-Methyläther erhalten, die unter 19 mm Druck bei 126°—126.5° siedeten. Zur völligen Reinigung nahm man in Alkohol auf und ließ acht Tage lang mit zwei Aequivalenten Semicarbazid und Natriumacetat stehen.

Nach dem Abfiltrieren von etwas gebildetem Disemicarbazon, gab man in Wasser, nahm in Aether auf, trocknete und rectifizierte.

Der so gewonnene Methyläther stellt ein wasserhelles, leicht bewegliches Oel dar, das in seinen physikalischen Konstanten mit dem auf synthetischem Wege gewonnen O-Methyläther Uebereinstimmung zeigte.

2). O-Methyläther aus 1.4-Dimethylcumaranon. (Nach v. Auwers und Pohl)

20 g 1.4-Dimethylcumaranon wurden mit Methylalkohol verrieben und dann nach und nach 5 Molgew. 8%iger Natronlauge zugesetzt. Der größte Teil geht dabei in Lösung, der Rest wird erst nach längerem Schütteln aufgenommen. (3—4 Stunden).

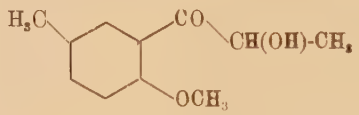
Man setzt dann 4 Molgew. Dimethylsulfat zu, schüttelt 12—14 Stunden und wiederholt dasselbe nochmals mit der halben Menge von Lauge und Methylierungsmittel.

Der ätherische Auszug wurde 12 mal mit 8%-iger Natronlauge durchgeschüttelt, 12 mal mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium destilliert.

Bei der zweiten Destillation ging der O-Methyläther unter 18 mm Druck bei 124°—126° als helles Oel über, das einen eigenartigen Geruch besaß.

0.1578 g Substanz: verbrauchten: 0.8559 Br.
Berechnet: 0.8307 Br.

1-Methoxy-4-methyl-2-[α-oxypropio]-phenon



1. Aus dem o-[α-Chlorpropionyl-]-p-kresol.

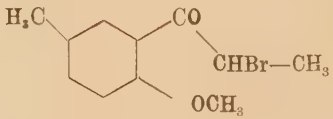
Die unter 16 mm Druck bei 154°—156° siedende Fraktion des in der oben beschriebenen Weise aus dem o-[α-Chlorpropionyl]-p-kresol erhaltenen Methyläthers stellte den in der Ueberschrift genannten Körper dar.

Er bildet ein helles Oel, dessen physikalische Konstanten mit dem auf synthetischem Wege gewonnen Methyläther übereinstimmen.

21.435 mg Sbst.: 52.710 mg CO_2, 13.705 mg H_2O.
$C_{11}H_{14}O_3$ Ber.: C=68.0, H=7.3.
Gef.: C=67.1, H=7.5.

2. durch Synthese.

a). Methyläther des o-[α-Brompropionyl-]p-kresols



Man löste 10 g des Methyläthers vom o-Propionyl-p-kresol[1]) im selben Volumen Schwefelkohlenstoff und ließ zur eisgekühlten Lösung 2.7 ccm Brom in 5 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst zutropfen. Die

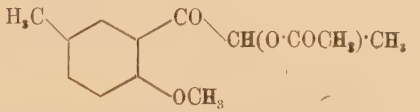
1) v. Auwers, B. 47, 3818 (1914).

Bromwasserstoffentwicklung setzt augenblicklich ein.

Nachdem alles Brom zugetropft war, saugte man den Schwefelkohlenstoff im trockenen Luftstrom ab, nahm in Aether auf und trocknete mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde einmal im Vakuum rektifiziert.

Das so gewonnenee Bromid stellte ein hellgelbes Oel dar, das unter 14 mm Druck bei 161°-163° siedete.

Methyläther des o-2-[α-oxyacethl-propionyl-]p-kresol.



Zur Umwandlung des Bromids in das Acetat kochte man 20 g desselben in absolut alkoholischer Lösung mit 15 g geschmolzenem Kaliumacetat.

Von Zeit zu Zeit filtrierte man die ausgeschiedene Menge des Kaliumbromids ab und wog. Nach ungefähr zwei Stunden war die Umsetzung beendet. Man destillierte darauf den Alkohol ab, gab in viel Wasser, nahm in Aether auf und trocknete über Chlorcalcium.

Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb eine halbfeste Masse. Man verrieb dieselbe mit wenig eisgekühlem Methylalkohol, saugte ab und kristallisierte aus Petroläther um.

Das Acetat bildet feine, glasglänzende, durchsichtige Nädelchen, die bei 70°—71° schmelzen. In den gewöhnlichen organischen Mitteln ist es leicht löslich.

20.505 mg Sbst.	49.615 g CO_2.	13.295 g H_2O.
20.460 mg Sbst.	49.875 g CO_2.	12.960 g H_2O.
$C_{13}H_{16}O_4$	Ber.: C=66.1	H=6.8
	Gef.: C=66.0; 66.5.	H=7.3; 7.1.

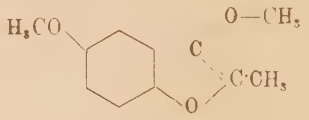
Verseifung des Acetats:

Man löste 4 g des Acetats in Alkohol und versetzte mit etwas Phenolphtaleïn.

Zur siedenden Lösung ließ man tropfenweise 8 ccm 2n-Natronlauge zufließen, wobei man mit dem weiteren Zusatz von Alkali wartete, bis die Lösung wieder neutral reagierte. War die Reaktion beendet, so neutralisierte man die schwach alkoholische Lösung mit verdünnter Mineralsäure, dampfte den Alkohol ab und gab in Wasser. Das ausgeschiedene Oel nahm man in Aether auf, trocknete mit Natriumsulfat und rektifizierte nach dem Abdestillieren des Aethers im Vakuum.

Es ging ein helles, klares Oel über, das unter 16 mm Druck konstant bei 160° siedete. Die optischen Konstanten stimmten mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat überein.

O-Methyläther des 4-Methoxy-1-methyl-cumaranon.



Man löste 4 g des 4-Methoxy-1-oxy-2[α-chlorpropio-]phenons in kalter, überschüssiger 2n-Natronlauge. Die klare, goldgelbe alkalische Lösung schüttelte man einmal zur Entfernung einer geringen Trübung mit Aether durch und methylierte dann unter Zugabe kleiner Mengen Dimethylsulfat bis alles Alkali lösliche methyliert war. Den ausgeschiedenen Methyläther nahm man in Aether auf und rectifizierte nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers im Vakuum. Nach mehrfachem Fraktionieren erhielt man

zwei Fraktionen.

Die unter 15 mm Druck bei 150°—150.5° siedende Fraktion stellte nach optischen Konstanten und Analyse den O-Methyläther des 4-Methoxy-1-methyl-cumaranons dar.

0.1550 g Sbst.:	0.3883 g H_2O	0.0871 g N_2O
$C_{11}H_{12}O_3$	Ber.: C=68.7	H=6.3
	Gef.: C=68.3	H=6.3

Daneben wurde eine höher siedende Fraktion erhalten, Kp_{15}=162°—163°, in der vermutlich der monocyklische Ketophenolalkohol vorlag. Die erhaltene Menge war zu gering, um weitere Versuche damit anstellen zu können.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern:

Herrn Geh. Rat Prof. Dr. K. von Auwers,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand,

Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Th. Zincke

und

Herrn Prof. Dr. Fries

für ihre gütige Unterstützung und ihren mir stets gern erteilten Rat meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Müller, evangelischen Bekenntnisses, Preuße, wurde am 17. Mai 1891 zu Barberton in Transvaal (Süd-Afrika) als Sohn des Kaufmanns Georg Müller und seiner Ehefrau Emmi, geb. Kellner, geboren. Nach erfolgter Uebersiedelung nach Cassel, besuchte ich von Ostern 1899 bis Ostern 1902 die städtische Vorschule daselbst und alsdann die Ober-Realschule I zu Cassel, die ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich bezog dann die Universität Bonn, um mich dort dem Studium der Chemie zu widmen. Am 18. Dezember 1912 bestand ich an der genannten Universität das anorganische und am 19. Juli 1913 das organische Verbandsexamen.

Im folgenden Semester bezog ich die Universität Marburg, wo ich unter Anleitung von Herrn Geh. Rat von Auwers die vorliegende Arbeit begann.

Bei Kriegsausbruch unterbrach ich meine Studien, um als Kriegsfreiwilliger am Feldzuge teilzunehmen. Im Felde erkrankt, führte ich während eines mir gewährten längeren Urlaubs die vorliegende Arbeit zu Ende. Das Examen rigorosum bestand ich am 13. Dezember 1916.

Meine Lehrer waren in Bonn: Anschütz, Rimbach, Kippenberger, Meerwein, Kayser, Brauns, London, Strasburger, Hoffmann, Grebe.

in Marburg: von Auwers, Fries, Richarz, Feußner, Schulze, Take. Bauer,

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.